



TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO

PIIA NIEMINEN

**VAIKEASTI BIOHAJOAVIEN YHDISTEIDEN ESIKÄSITTELY
OTSONOINNILLA**

Diplomityö

Tarkastaja: prof. Tuula Tuhkanen
Tarkastaja ja aihe hyväksytty
Luonnontieteiden ja ympäristötekni-
kan tiedekuntaneuvoston
kokouksessa 6. huhtikuuta 2011

TIIVISTELMÄ

TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO

Ympäristö- ja energiatekniikan koulutusohjelma

NIEMINEN, PIIA: Vaikeasti biohajoavien yhdisteiden esikäsittely otsonoinnilla

Diplomityö, 81 sivua

Toukokuu 2011

Pääaine: Vesi- ja jätehuoltotekniikka

Tarkastaja: Professori Tuula Tuhkanen, FT

Rahoittaja: TEKES (Vesiturva-projekti)

Avainsanat: Biohajoavuus, kaatopaikkavesi, lääkeaineet, esikäsittely, otsonointi

Biohajoamattomina yhdisteinä tässä työssä tutkittiin kaatopaikkavettä ja lääkeaineita. Yhdisteet haluttiin muuttaa esikäsittelyn avulla biohajoavampaan muotoon. Jätevedet, joissa yhdisteitä esiintyy, voidaan puhdistaa helpommin biologisessa jätevedenpuhdistamossa esikäsittelyn jälkeen.

Lääkeaineet voivat aiheuttaa ihmisen terveydelle haittaa jo hyvin pieninä pitoisuuksina. Tässä työssä tutkittavia lääkeaineyhdisteitä ovat amodiaquine, isoniazide, lamivudine ja levamisole, joita käytetään pääosin kehitysmaissa esiintyvien tautien hoidossa.

Lääkeaineiden biohajoavuutta voidaan lisätä hapettamalla niitä, jolloin aineiden molekyyli rakenne pilkkoutuu. Tässä työssä käytetty ja myös yleisesti suosituin, tehokkain ja edullisin menetelmä on otsonointi. Jos otsonointi ei ole riittävän tehokas, voidaan käyttää myös muita menetelmiä, jotka perustuvat OH-radikaalien tuotantoon.

Kaatopaikkavesille tehtiin esikokeita, joiden avulla selvitettiin vesien biohajoavuutta. Kaatopaikkavedet osoittautuivat valmiiksi biohajoaviksi, joten niistä alettiin poistaa tyyppä laboratoriossa kantoaineita sisältävällä biologisella puhdistusprosessilla. Aluksi puhdistamossa toimi kaksi aerobista reaktoria sarjassa, jolloin nitrifikaatio saatiin toimimaan 100 %:n tehokkuudella. Tämän jälkeen aerobisten reaktoreiden eteen lisättiin yksi anaerobinen reaktori, jolloin koko puhdistusprosessi oli toiminnassa. Puhdistusprosessia ei kuitenkaan saatu toimimaan halutulla tavalla, koska kokonaistypestä saatiin poistettua ainoastaan puolet.

Lääkeaineiden hajoaminen määritettiin HPLC-laitteistolla. Orgaanisen hiilen säilymistä näytteessä seurattiin DOC-analyysillä ja biohajoavuutta BOD-analyysillä. Eri lääkeaineet tarvitsevat hajoamiseen eri määrän otsonia, jolloin tämän työn lääkeaineet hajoavat seuraavassa järjestyksessä parhaimmaista huonoimpaan: lamivudine, amodiaquine, isoniazide ja levamisole. Parhaiten lääkeaineiden biohajoavuus kasvoi isoniazidella ja lamivudinella, jolloin BOD-pitoisuus kasvoi yli 1,5 -kertaiseksi verrattuna käsittelemättömään näytteeseen. Amodiaquine on puolestaan todella huonosti biohajoava. Levamisolen biohajoavuus kasvoi myös selvästi vaikka se hajosi melko hitaasti otsonilla, jolloin sen orgaanisen hiilen määrä myös väheni otsonin vaikutuksesta.

ABSTRACT

TAMPERE UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

Master's Degree Programme in Environmental engineering

NIEMINEN, PIIA: Pretreatment of difficultly biodegradable compounds with ozonization

Master of Science Thesis, 81 pages

May 2011

Major: Water and waste management engineering

Examiner: Professor Tuula Tuhkanen, Ph.D.

Financing: TEKES (Vesiturva-project)

Keywords: Biodegradation, landfill leachate, pharmaceutical products, pretreatment, ozonization

In this work, landfill leachate and pharmaceutical compounds were examined as biodegradable compounds. Transforming the compounds into a more biodegradable form with pretreatment is wanted. The waste waters from which the compounds are found can be purified in a biological waste treatment plant more easily after the pretreatment.

Even the small concentrations of the pharmaceutical compounds can be harmful for the human health. The compounds studied in this work are used in treating diseases mainly occurring in the developing countries. The biodegradation of pharmaceutical compounds can be increased by oxidizing them in which case the molecular structure of the compounds is decomposed. In this work, ozonization was used because it is the cheapest and the most effective method and also commonly used. If ozonization is not efficient enough, other methods, which are also based on the production of OH radicals, can be used.

For landfill leachate waters, pre-tests were done in order to find out how biodegradable the leachate is. Landfill leachate was found to be already biodegradable the process of removing nitrogen from it with a rotating bed biofilm reactor was started in the laboratory. At first, two aerobic reactors were running in series in a refinery. In this case, a 100 % effectiveness for the nitrification process was achieved. After this, one anaerobic reactor was added in front of the aerobic reactors, which made the whole treatment system operational. Because only the half of the total nitrogen was removed, the treatment system did not work as well as expected.

Decomposition of pharmaceutical compounds was determined with the HPLC analysis. The preservation of the organic carbon in the sample was followed with the DOC analysis and the biodegradation with the BOD analysis. The different pharmaceutical compounds need different amount of ozone for decomposition. The compounds studied in this work decompose in following order, from highest to lowest: lamivudine, amodiaquine, isoniazide and levamisole. The increase of biodegradation was high for isoniazide, lamivudine and levamisole. For these compounds the BOD content increased over 1,5-fold compared to the unhandled sample, so compounds are very biodegradable. Amodiaquine was found to be very poorly biodegradable.

ALKUSANAT

Tämä diplomityö tehtiin osana TEKES:n Vesiturva-projektia, josta sain rahoituksen työlleni.

Haluan kiittää neuvonnasta ja ohjeista diplomityöni tarkastajaa ja ohjaajaa professori Tuula Tuhkasta. Lisäksi kiitän Hilda Szaboa avusta lääkeainemäärityksissä. Kiitokset kuuluu myös Tarastejärven kaatopaikalle, josta sain haettua näytteeni työtä varten.

Erityiskiitokset haluan osoittaa Petrille suuresta kärsivällisyydestä koko opiskelujeni ajan. Lämmin kiitos tuesta myös muulle perheelleni.

Tampereella toukokuussa 2011

Piia Nieminen

SISÄLLYS

KÄSITTEET JA LYHENTEET	vii
1 Johdanto	1
2 Vaikeasti biohajoavat yhdisteet	3
2.1 Kaatopaikkavedet	3
2.1.1 Kaatopaikkavesien koostumus.....	3
2.1.2 Kaatopaikkavesissä esiintyvät haitta-aineet.....	5
2.1.3 Kaatopaikan vesitase	7
2.1.4 Kaatopaikkojen yleiset puhdistusohjeet.....	9
2.2 Lääkeaineet.....	11
2.2.1 Lääkeaineet ympäristössä	11
2.2.2 Tutkimuksissa käytetyt lääkeaineet	13
3 Vaikeasti biohajoavien yhdisteiden käsiteltävyys	16
3.1 Kaatopaikkavesien erilliskäsittely yleisesti	16
3.1.1 Kaatopaikkavesien biologinen käsittely	19
3.1.2 Biologinen typen poisto	19
3.1.3 Eri menetelmät typen poistoon	24
3.1.4 Liikkuva kantoaine biofilmireaktori (MBBR).....	26
3.1.5 Pyörivä kantoaine biofilmireaktori (RBBR).....	31
3.2 Lääkeaineiden biohajoavuuden lisääminen	32
3.2.1 Yleistä otsonoinnista.....	33
4 Kokeellisen tutkimuksen toteutus.....	35
4.1 Bioreaktorit.....	35
4.1.1 Tutkittavat kaatopaikkavedet.....	35
4.1.2 Kaatopaikkavesien esikokeet.....	36
4.1.3 Tutkittava reaktori laboratoriossa	36
4.1.4 Aerobinen vaihe.....	38
4.1.5 Anaerobisen reaktorin lisäys.....	39

4.2 Lääkeaineanalyysit	43
4.2.1 Lääkeaineiden hajoittaminen otsonoinnilla	43
4.2.2 Lääkeaineiden biohajoavuuden määrittäminen	43
4.3 Kokeissa käytetyt analyysimenetelmät.....	43
4.3.1 High-performance liquid chromatography (HPLC)	43
4.3.2 Otsonointi	44
4.3.3 Biokemiallinen hapenkulutus (BOD ₇)	44
4.3.4 Kemiallinen hapenkulutus (COD _{Cr}).....	45
4.3.5 Liuenneen orgaanisen aineen määrä (DOC).....	45
4.3.6 Sameus	45
4.3.7 Ammoniumtypen määrittäminen	45
4.3.8 Kokonaistypen määrittäminen	46
4.3.9 Fosforin määrittäminen	46
4.3.10 pH	46
4.3.11 Kiintoainepitoisuus, MLSS.....	46
5 Tutkimustulokset ja tulosten tarkastelu	48
5.1 Kaatopaikkavedet	48
5.1.1 Tutkittavien kaatopaikkavesien koostumus	48
5.1.2 Esikokeiden tulokset	48
5.1.3 Aerobisen bioreaktorivaiheen tulokset	51
5.1.4 Reaktoreiden toiminta kokonaisuudessaan	55
5.2 Lääkeaineet.....	60
5.2.1 Lääkeaineiden hajoaminen otsonoinnin avulla.....	60
5.2.2 Lääkeaineiden biohajoavuuden määrittäminen	70
6 Johtopäätökset.....	74
LÄHTEET	76

KÄSITTEET JA LYHENTEET

Aerobinen	Tila, jossa happea on eliöiden käytettävissä
Adsorptio	Fysikaalinen prosessi, jossa molekyylit tarttuvat kiinteän aineen pintaan
Anaerobinen	Tila, jossa happea ei ole saatavissa
Anioni	Negatiivinen molekyyli, joka on vastaanottanut elektroneja
Assimiloida	Bakteerien kyky käyttää orgaanisia aineita solun rakennusaineena
ATU	Allyylitiourea
BOD	Biological Oxygen Demand. Biologinen hapenkulutus
COD	Chemical Oxygen Demand. Kemiaallinen hapenkulutus
DOC	Dissolved Organic Carbon. Liuenneen orgaanisen aineen määrä
HPLC	High Performance Liquid Chromatography. Korkean erotuskyvyn nestekromatografia
HRT	Hydraulic Retention Time. Hydraulinen viipymä
MBBR	Moving Bed Biofilm Reactor. Liikkuva kantoaine biofilmireaktori
MLSS	Mixed liquor suspended Solids. Kiintoainepitoisuus
N-kok	Kokonaistyyppi
NH ₄ -N	Ammoniumtyppi
RBBR	Rotating Bed Biofilm Reactor. Pyörivä kantoaine biofilmireaktori
TOC	Total Organic Carbon. Orgaanisen aineen kokonaismäärä
UV	Ultravioletti
Ymppi	Näytteeseen lisätty mikrobimäärä, jonka toivotaan alkavan kasvamaan näytteessä

1 Johdanto

Vaikeasti biohajoavilla yhdisteillä tarkoitetaan yhdisteitä, joiden molekyylirakenne on niin vahva, että se ei hajoa ilman jonkinlaista esikäsittelyä. Esikäsittelyn avulla hajotetaan yhdisteen hyvin vahva molekyylirakenne. Tähän työhön vaikeasti biohajoavista yhdisteistä on otettu esimerkiksi kaatopaikkavedet ja lääkeaineita. Nämä yhdisteet halutaan biohajoavampaa muotoon esikäsittelyn avulla. Tässä työssä esikäsittely tehtiin otsonoinnin avulla, joka on hyvin vahva ja tehokas hapetin.

Kaatopaikkavedet ovat laadultaan hyvin erilaisia, koska niiden laatuun vaikuttaa olennaisesti se, minkälaista jätettä kaatopaikalla on. Suomessa kaatopaikkavesien puhdistamiseen ei ole määritelty mitään erityisiä puhdistusvaatimuksia vaan vaatimukset asetetaan jokaiselle kaatopaikalle erikseen ympäristöluvassa. (Pelkonen 2006)

Lääkeaineita käytetään nykyään paljon, joka mahdollistaa niiden entistä suuremman pääsyn luontoon. Lääkkeet tuotetaan yleensä Suomesta katsottuna toisella puolella maapalloa, jolloin lääketehtaiden läheisissä vesistöissä mitataan suuria lääkeainepitoisuuksia. Suurin lääkeaineiden lähde ympäristölle on myös sairaalat, joista valuu suuria määriä lääkeaineita jäteveden puhdistamoille. (Kaaro 2009) Lääkeaineet ja muut henkilökohtaiset hoitotuotteet kuten myskihajusteet sisältävät yhdisteitä, jotka eivät hajoa tavallisessa jäteveden puhdistamossa. Nämä tuotteet vaativatkin jonkinlaisen esikäsittelyn, jotta ne saadaan hajotettua. Yhdisteiden kemiallisen rakenteen hajotuksessa käytetään yleensä hapetustekniikoita, joista melko yleinen on otsonointi. (Ternes et al. 2003)

Suomessa on tehty varsin vähän tutkimuksia kaatopaikkavesien käsittelymenetelmistä, mutta merkittävin tutkimus on Martisen et al. (2000) tekemä kaatopaikkavesien esikäsittelytarpeen ja menetelmien arviointi sekä vaikutukset yhdyskuntajätevedenpuhdistamoon. Tämä tutkimus tehtiin osana Kaato2001-hanketta. Tämän työn kaatopaikkavesien puhdistusreaktorit perustuvat liikkuvan kantoaineen biofilmiteknologiaan, joiden toiminta kehitettiin Norjassa. Näihin reaktoreihin tehtävää tutkimusta ja puhdistustehokkuuden tarkkailua on tutkinut norjalainen Hallvard Ødegaard, joka on ollut todella monessa julkaisussa mukana.

Tässä työssä esiintyviä lääkeaineita ei ole tutkittu aiemmin, mutta otsonointia on käytetty yleisesti lääkeaineiden hajotuksessa. Ulkomailla tutkimuksia lääkeaineiden hajottamisesta on tehty todella paljon, mutta erityisesti Thomas Ternes on julkaissut paljon hyviä tutkimusartikkeleita, joita myös tässä työssä on käytetty. Ternesin artikkeleissa on

myös käsitelty erilaisia esikäsittelymenetelmiä lääkeaineiden hajottamiseksi biohajoavampaan muotoon.

Tämän työn tavoitteena on saada kaatopaikkavedet ja lääkeaineet esikäsittelyn avulla muotoon, jolloin niistä tulee biohajoavampia. Lisäksi työssä tarkkaillaan kaatopaikkavesien puhdistamiseen käytettävän biologisen reaktorin toimintaa. Erityisesti puhdistusreaktorin toiminnassa kiinnitetään huomio typen puhdistamiseen, nitrifioivien mikrobien kasvamiseen ja denitrifikaation käynnistymiseen.

Tämä työ voidaan jakaa teoriaosaan ja kokeelliseen osuuteen. Teoriaosa voidaan jakaa vielä kahteen eri osaan, koska ensimmäisessä osassa käsitellään vaikeasti biohajoavien yhdisteiden ominaisuuksia ja toisessa osassa keskitytään niiden käsittelemiseen.

Kokeellisessa osuudessa tutkitaan kaatopaikkavesiä ja lääkeaineita erikseen. Kaatopaikkavesille tehtiin aluksi esikokeita veden laadun tutkimiseksi. Tämän jälkeen kaatopaikkavesiä alettiin puhdistaa kantoainereaktoreissa, joiden puhdistustehokkuutta seurattiin jatkuvasti erilaisilla kokeilla. Puhdistusprosessin käynnistäminen tehtiin kahdessa eri vaiheessa, jolloin ensimmäiseksi käynnistettiin ainoastaan aerobiset reaktorit. Aerobisen vaiheen toimiessa kunnolla voitiin käynnistää myös reaktoreiden anaerobinen vaihe, jolloin saatiin kokonaan puhdistusreaktorit toimimaan.

Lääkeaineiden rakenne hajotettiin otsonoinnin avulla ja selvitettiin HPLC-menetelmällä, kuinka hyvin otsonoinnilla onnistuttiin hajottamaan lääkeaineiden molekyyli-rakennetta. Tämän jälkeen tutkittiin DOC- ja BOD-näytteiden avulla kokonaisorgaanisen hiilen hajoamista ja biohajoavuuden lisääntymistä käsittelemättömiin näytteisiin verrattuna. Lisäksi eri lääkeaineiden hajotukseen tarvittava otsoniannos määritettiin.

2 Vaikeasti biohajoavat yhdisteet

2.1 Kaatopaikkavedet

2.1.1 Kaatopaikkavesien koostumus

Kaatopaikoilta muodostuvan suotoveden määrään ja laatuun vaikuttavat jätetäytön koostumus, hajoamistila, ikä, olosuhteet ja pintarakenteet. Lisäksi kaatopaikan täyttötekniikalla ja nopeudella on merkitystä. Hajoamisolosuhteisiin vaikuttavat ilmastolliset olosuhteet, jolloin Suomessa ja Keski-Euroopassa jätteiden hajoaminen on erilaista. Teollisuudessa syntyneet loppusijoitettavat jätteet sisältävät paljon enemmän hajoamatonta jätettä kuin mitä yhdyskuntajätteiden kaatopaikoilla, jolloin veden laatu ja käsittely ovat erilaista. Nykyisin kaatopaikoille tehdään erilaisia suojausrakenteita, joilla pyritään estämään vesien pääsy täyttöön. (Pelkonen 2006)

Taulukkoon 2.1 on kuvattu yhdyskuntajätteen ja teollisuuden kaatopaikkojen pääasialliset laatuparametrit. Suurimmat vaihtelut yhdyskuntajätteiden kaatopaikoilla on biologisessa hapenkulutuksessa eli BOD:ssä. Nämä vaihtelut voidaan selittää lämpötilan vaihteluilla, koska kesällä BOD-pitoisuudet ovat alhaisempia kuin talvella. Myös veden laatu ja vesimäärä vaihtelevat eri vuodenaikoina. (Pelkonen 2006)

Taulukko 2.1. Eri kaatopaikkojen laatuparametrejä. (Pelkonen 2006)

	Ämmässuo 1998-2002	Nurmijärvi 2000-2005	Lahti 2004- 2005	Teollisuuden kp 2002-2005
COD mg/l	1190	553	483	794
BOD mg/l	270	144	164	112
N-kok mg/l	367	145	141	30-60
NH₄-N mg/l	339	127	130	
pH	7,6	7,7	7,4	8,4
Johtokyky mS/m	646	394	393	1072
TOC mg/l	485		216	
BOD/COD	0,23	0,26	0,34	0,14

Kaatopaikkojen tiivistysrakenteilla estetään vesien pääsy jätetäyttöön. Lisäksi jätetäytön suotovedet kerätään salaojien kautta käsiteltäviksi. Tiivistysrakenteiden rakentamiseen on tietty teknilliset ominaisuudet ja vaatimukset, jotka tarvitsee täyttyä.

Nämä vaatimukset ovat esitetty valtioneuvoston päätöksessä (VNp 861/97). (Suomen ympäristökeskus 2002)

Suomen kaatopaikkavesiä pääasiassa säättävässä valtioneuvoston kaatopaikkapäätöksessä (61/1997) on määritelty kaatopaikkaveden seurannalle useita vaatimuksia. Veden määrää ja laatua on tarkkailtava erikseen jokaisessa kohdassa, jossa kaatopaikkavettä johdetaan kaatopaikan ulkopuolelle. Kaatopaikkavesien puhdistamista ja puhdistuksesta pois johdettavia vesiä on tarkkailta siten, että puhdistuksen tehokkuus ja kaatopaikan aiheuttamaa kuormitusta voidaan arvioida luotettavasti. Kaatopaikan toiminnan aikana kaatopaikkaveden määrää ja sähkönjohtavuutta on seurattava viikoittain, jälkihoitovaiheen aikana puolivuositain. Veden laatua on seurattava kaatopaikan toiminnan aikana neljännesvuositain ja jälkihoidon aikana puolivuositain. Analysoitavat parametrit määritellään sijoitetun jätteen laadun perusteella.

Tässä asetuksessa määritetään myös kaatopaikan vaikutusalueelle kuuluvien pinta- ja pohjavesien seuranta. Pintavettä täytyy seurata kahdesta eri pisteestä, jossa toinen sijaitsee kaatopaikasta ylävirran puolella ja toinen kaatopaikasta alavirran puolella, jolloin kaatopaikan vaikutukset pintavesiin voidaan helpommin havaita. Valtioneuvoston kaatopaikkapäätöksen muutoksessa (1049/1999) määritetään pohjavesien seuranta. Tämän asetuksen mukaan pohjavesiä on tarkkailtava kaatopaikan yläpuolelta virtaavasta pohjavedestä yhdestä näytteenottopaikasta sekä kaatopaikan alapuolelta virtaavasta pohjavedestä kahdesta eri näytteenottopaikasta. Lisäksi talousvesikaivojen, jotka sijaitsevat kaatopaikan vaikutusalueella, vedenlaatua on tarkkailtava. Asetuksen mukaan jätetäytön pohjavedenpintaa on seurattava puolivuositain. Pohjavedestä analysoitavat muuttujat ja näytteenottotiheys määrätään tapauskohtaisesti jätteen laadun ja kaatopaikka-alueen pohjaveden laadun perusteella.

Kaatopaikalle jätetäytössä tapahtuu erilaista hajoamista jatkuvasti. Hajoaminen voidaan luokitella erilaisiksi vaiheeksi riippuen siitä kuinka pitkään jätteet ovat kaatopaikalla olleet. Kaatopaikan vaiheet voidaan jaotella viiteen eri vaiheeseen, jotka kuvaavat biologisten prosessien muuttumista ajan kuluessa:

Vaihe 1: aerobinen vaihe

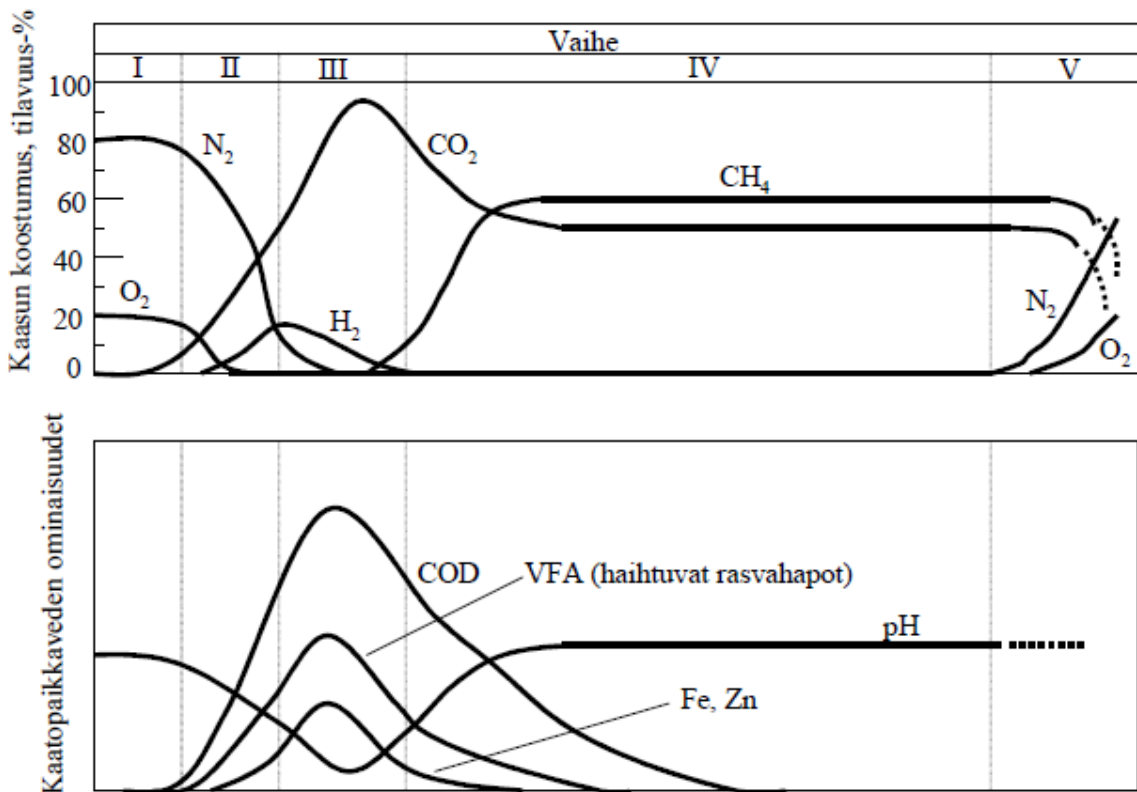
Vaihe 2: siirtymävaihe

Vaihe 3: anaerobinen happovaihe

Vaihe 4: metaanintuottovaihe

Vaihe 5: kypsyminen tai humusvaihe (Tchobanoglous et al. 1993)

Nämä vaiheet on havainnollistettu vielä kuvassa 2.1. Ylimmäisessä kuvassa on kaasun koostumus eri vaiheissa. Vastaavasti alemmasta kuvasta nähdään kuinka kaatopaikkaveden ominaisuuden vaihtelevat eri vaiheissa. Näiden kahden kuvan eri vaiheita voidaan vertailla keskenään, jolloin nähdään kuinka kaasun eri koostumukset vaikuttavat kaatopaikkaveden ominaisuuksiin.



Kuva 2.1. Kaatopaikan eri vaiheet ja kaatopaikkaveden ominaisuuksien vaihtelu eri vaiheissa. (Tchobanoglous et al. 1993)

2.1.2 Kaatopaikkavesissä esiintyvät haitta-aineet

Kaatopaikkavesissä esiintyy paljon erilaisia yhdisteitä, jotka aiheuttavat haittaa ympäristölle ja vesistölle. Orgaaniset yhdisteet, typpi, fosfori, kiintoaine, anionit ja metallit ovatkin tärkeimpiä aineita, jotka pyritään poistamaan kaatopaikkavesistä ennen niiden pääsyä ympäristöön.

Orgaaniset yhdisteet

Kaatopaikkojen jätteessä useissa eri materiaaleissa on orgaanista ainetta, joiden liukeneminen veteen lisää kokonaisorgaanisen aineen määrää. Orgaanista ainetta on ruokajätteessä, paperissa, kartongissa, muoveissa, tekstiileissä, kumissa, nahkassa, puutarhajätteessä ja puussa. Nämä kaikki materiaalit voidaan kierrättää, mutta aina niitä päätyy myös kaatopaikoille. Orgaanisen aineen jätelajit voidaan lajitella sen mukaan, minkälaisia aineita ne pitävät sisällään. Kaatopaikkojen orgaaninen jätejäte pitää sisällään vesiliukoisia yhdisteitä (sokerit, tärkkelykset, aminohapot, orgaaniset hapot), hemiselluloosaa (eräiden sokerien kondensaatiotuote), selluloosaa (glukoosin

kondensaatiotuote), ligniiniä (paperissa), lignoselluloosa (ligniinin ja selluloosan yhdistelmä) sekä öljyt, rasvat, vahat (alkoholien ja pitkäketjuisten rasvahappojen estereitä) että proteiinit (aminohappoketjut). (Tcobanoglous et al. 1993)

Orgaanisten aineiden määrää voidaan kuvata biologisen hapenkulutuksen ja kemiallisen hapenkulutuksen avulla. Nämä jäteveden käsittelyssä tärkeät parametrit kertovat orgaanisesti hajoavan aineen määrän, joka tapahtuu joko biologisesti tai kemiallisesti. Yleisesti tärkeänä pidetään myös näiden tunnuslukujen suhdetta eli BOD/COD, jolloin saadaan tietoa kaatopaikan jätteiden hajoamisen tilasta. Suuresta hajoamisen tilasta kertoo suuri suhdeluku ($> 0,4$), mutta vanhoilla kaatopaikoilla tämä suhde on jo selvästi pienempi. (Kaartinen et al. 2009)

Typpi

Yhdyskuntajätteiden kaatopaikkavesien suurin ympäristön kuormittaja on typpi. Typpi kulkeutuu vesien mukana, joten se ei varastoidu jätteeseen. Typpi on kaatopaikkavedessä pääosin ammoniumtypen ($\text{NH}_4\text{-N}$) muodossa, jota muodostuu jätteiden proteiinien anaerobisen hajoamisen seurauksena. Nitraatti- ja nitriittipitoisuuksia voi myös esiintyä, mutta ne ovat yleensä hyvin pieniä määriä, sillä ammoniumtypen hapettuminen nitriitiksi vaatii happea, jota jätetäytössä ei juuri ole. (Marttinen et al. 2000)

Fosfori

Kaatopaikkavedet eivät juuri sisällä fosforia, jos verrataan viemäriveresien määrään. Suomalaisissa kaatopaikkavesissä fosforia on keskimäärin 2,4 mg/l nuorilla ja 0,7 mg/l vanhemmilla kaatopaikoilla. (Marttinen et al. 2000)

Kiintoaine

Kaatopaikkavesien kiintoaineen määrä vähenee kaatopaikan iän myötä. Kiintoainepitoisuus nuorilla suomalaisilla kaatopaikoilla on keskimäärin 127 mg/l ja vanhoilla 83 mg/l. (Marttinen et al. 2000) Kiintoainepitoisuudet ovat kuitenkin kansainvälisesti huomattavasti suurempia. (Tcobanoglous et al. 1993)

Anionit

Kaatopaikkavesien epäorgaanisista anioneista suurin pitoisuus on kloridilla (Cl^-). Vesistöjen suuret kloridipitoisuudet tarkoittavatkin yleensä sitä, että kaatopaikkavedet ovat valuneet vesistöihin. Kloridi ei pidättäydy jätetäyttöön, jolloin kloridin määrää tarkastelemalla voidaan saada tietoa kaatopaikkavesien pääsystä ympäristön vesistöihin. Suuria pitoisuuksia esiintyy myös vetykarbonaatilla (HCO_3^-). Vesissä voi esiintyä vaihtelevasti myös sulfaattia (SO_4^{2-}), nitraattia (NO_3^-), syanidia (CN^-), bromidia (Br^-) ja fluoridia (F^-). Anionit pidättäytyvät kaatopaikalla hyvin eri tavalla. Näiden eri anionien pidätysmekanismit jätetäytössä on kuvattu taulukkoon 2.2. (Bagchi 1987)

Taulukko 2.2. Jätetäytössä esiintyvien anionien pidättymismekanismit. (Bagchi 1987)

Anioni	Pidättymismekanismi
Kloridi	Laimeneminen
Sulfaatti	Ioninvaihto, laimeneminen
Nitraatti	Biologinen muuntuminen, laimeneminen
Fluoridi	Ioninvaihto
Syanidi	Biologinen hapettuminen, adsorptio

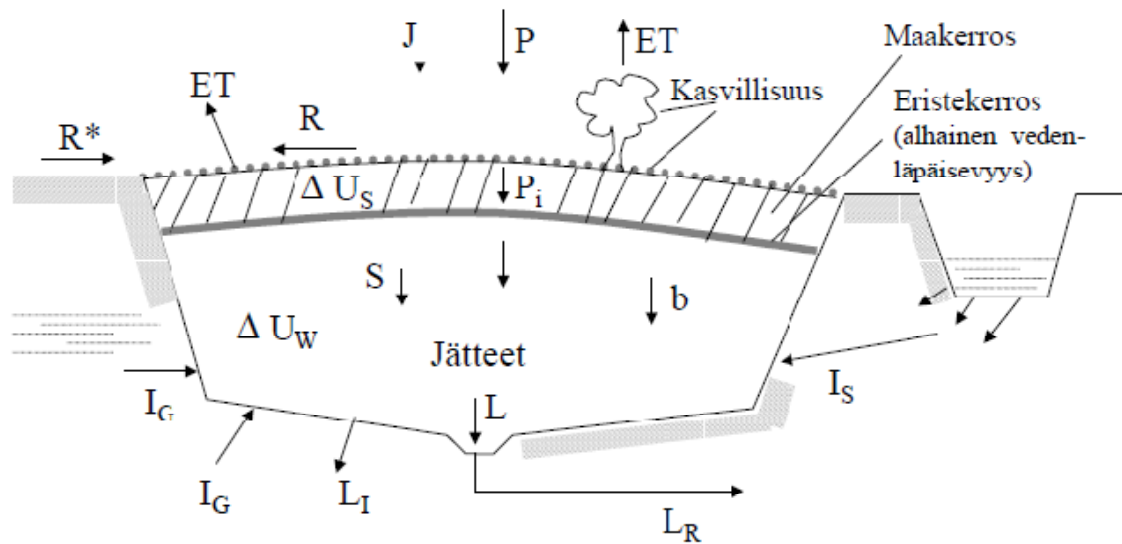
Metallit

Kaatopaikoilla esiintyvät metallit ovat yleensä eliöille myrkyllisiä, jolloin niiden pääsy luontoon pyritään estämään. Näitä metalleja ovat kadmium (Cd), kromi (Cr), lyijy (Pb), elohopea (Hg) ja sinkki (Zn). Alkali- ja maa-alkalimetalleja kutsutaan yleensä kationeiksi. Luonnossakin esiintyy metalleja, mutta luontoon ei haluta päästää yhtään ylimääräisiä metallipitoisuuksia. Erityisesti kaatopaikkojen yhteydessä metallit ovatkin aina melkein ympäristölle myrkyllisiä. Osa eliöistä käyttää luonnossa esiintyviä metalleja ravinteina, mutta nämä määrät ovat yleensä todella pieniä ja ne ovatkin suurina pitoisuuksina myrkyllisiä eliöille. Metallien myrkyllisyys voidaan luokitella nisäkkäille seuraavasti:

Ag, Hg, Cd > Cu, Pb, Co, Sn, Be > In, Ba > Mn, Zn, Ni, Fe, Cr > Y, La > Sr, Sc > Cs, Li, Al. (Evans 1989)

2.1.3 Kaatopaikan vesitase

Kaatopaikkavedet muodostuvat sateesta ja lumen sulamisvesistä, jolloin vesiä pääsee suotautumaan jätetäyttöön. Kaatopaikkaveden muodostumiseen vaikuttavia tekijöitä ovat veden saatavuus, kaatopaikan pinnan ominaisuudet, jätetäytön ominaisuudet ja kaatopaikan reuna- ja pohjarakenteet. Veden saatavuudella tarkoitetaan sadeveden ja lumen määrää, haihduntaa, jätevesilietteen määrää jätetäytössä, pintavaluntaa ympäristöstä kaatopaikalle ja kaatopaikan omaa pintavaluntaa, kaatopaikkaveden kierrätystä ja kaatopaikan pinnan kastelua. Kaatopaikan pinnan ominaisuuksia ovat pinnan kaltevuus ja muut topografiset ominaisuudet, pintarakenteiden vedenläpäisevyys, paksuus ja kasvillisuus. Jätetäytön ominaisuuksia ovat jätteen sisältämä vesimäärä kaatopaikalle tuotaessa, jätetäytön tiiveys, läpäisevyys ja veden pidätyskyky sekä jätetäytön tiivistämiseen käytetty menetelmä. Kaatopaikan reuna- ja pohjarakenteissa tärkein ominaisuus on niiden läpäisevyys. (Canziani & Cossu 1989) Suljetun kaatopaikan vesitase on havainnollistettu vielä kuvassa 2.2.



Kuva 2.2. Suljetun kaatopaikan vesitase (Canziani et al. 1989 ref. Marttinen et al. 2000)

Suljetun kaatopaikan vesitasetta voidaan kuvata yhtälöllä 1 (Canziani et al. 1989 ref. Marttinen et al. 2000):

$$L = (P + J + R^* + I_S + I_G) - (R + ET) \pm \Delta U_W \pm \Delta U_S + S + b \quad (1)$$

missä,

- L = kaatopaikkaveden muodostuminen
- P = sade
- J = kastelu tai kaatopaikkaveden kierrätys
- R* = valunta ympäristöstä
- I_S, I_G = luonnon ekvifereistä tuleva vesi
- R = pintavalunta kaatopaikalta ympäristöön
- ET = haihdunta
- ΔU_W = muutos jätteen kosteusvarastossa
- ΔU_S = muutos pintarakenteen kosteusvarastossa
- S = lietteen kaatopaikkasijoituksen mukana tuleva vesi
- b = biologisen hajoamisen muodostama (> 0) tai kuluttama vesi (< 0)
- L_I = kaatopaikkaveden suotautuminen ympäristöön
- L_R = viemäriin kerätty kaatopaikkavesi

2.1.4 Kaatopaikkojen yleiset puhdistusohjeet

EU:n lainsäädäntö määrää pääosin Suomen ympäristölainsäädäntöä ja se onkin saanut paljon muutoksia aikaa. Kaatopaikkavesien hallintaa, käsittelyä ja seuranta on säädetty EU:ssa kaatopaikkadirektiivillä (1999/31/EY). Direktiivissä ei ole määritelty seuranta ja käsittelyä koskevia EU:n yhtenäisiä menettelytapoja vaan nämä on ratkaistava kansallisella tasolla säätämällä tarkentavia lakeja ja säädöksiä. Direktiivissä ei ole myöskään annettu tarkentavia laatustandardeja vaan nämäkin pyritään määrittämään kansallisen standardien mukaisesti.

Suomessa vesistöön johdettuihin kaatopaikkojen suotovesiin ei ole ennen annettu mitään tarkkoja ainekohtaisia pitoisuuksia, joita ei saisi ylittää. Suomessa ensimmäinen kaatopaikkojen suotovesien käsittelyvaatimus annettiin Nurmijärven kaatopaikalle vuonna 2000, jonka jälkeen vaatimusten asettaminen ympäristöluvissa on alkanut yleistymään. Valtakunnallisia yhtenäisiä käsittelyvaatimuksia mietittiin jo 90-luvulla, mutta asia ei silloin edennyt toivotulla tavalla. Ulkomailla yhtenäiset vaatimukset ovat kuitenkin melko yleisiä. Myös kaatopaikkojen suotovesien tarkkailuohjelmiin on lisätty raja-arvoja eri haitta-aineille. Laatutavoitteet voidaan esittää tarkkoina raja-arvoina joko pitoisuuksina (mg/l) tai vesistökuormituksena (kg/a). Suomessa vaatimukset annetaan yleensä koskemaan muun muassa BOD:ta, COD:ta, ammoniumtyppeä ja kokonaisfosforia. Vaatimukset annetaan sekä pitoisuusrajoina että poistotehokkuutena. (Pelkonen 2006) Taulukkoon 2.3 on koottu esimerkiksi eri kaatopaikoille annettuja raja-arvoja vuosikeskiarvoina ympäristölupapäätöksissä.

Taulukko 2.3. Ympäristöluvissa annetut kaatopaikan suotovesien raja-arvot. (Päijät-Hämeen jätehuolto Oy 2010, Ympäristölupapäätös UUS-2004-Y-823-111 No YS 998/ 17.8.2007, Dnro PSA-2004-Y-253-111/ 16.11.2005)

Parametri [mg/l]	Hollolan Aikkalan kaatopaikka	Metsä- Tuomelan jäteasema	Pukkikankaan kaatopaikka, Varkaus
BOD₇	< 20 mg/l	< 30 mg/l tai reduktio 95 %	< 30 mg/l tai reduktio 90 %
Kokonaistyyppi	< 50 mg/l tai vähenemä 40 %	< 40 mg/l tai reduktio 50 %	
Ammoniumtyppi		< 20 mg/l tai reduktio 90 %	
Kokonaisfosfori	< 1 mg/l		< 1 mg/l
Kiintoaine	< 30 mg/l		
COD		< 400 mg/l tai reduktio 80 %	Reduktio 35-40 %

Ympäristönsuojelulain (86/2000) ja -asetuksen (196/2000) mukaan tarvitaan aina ympäristölupa, mikäli toiminnasta pääsee vesistöihin tai vesihuoltolaitoksen viemäriin asetuksen liitteessä mainittuja aineita. Nämä liitteessä mainitut aineet ovat kaikki vesiympäristölle tai vesiympäristön kautta terveydelle tai ympäristölle vaarallisia tai haitallisia aineita sekä aineita, jotka voivat haitata vesien käyttöä. Lupaa ei kuitenkaan tarvita siinä tapauksessa, että toiminnanharjoittaja pystyy osoittamaan, että päästö sisältää niin vähäisen määrän ainetta, ettei se aiheuta ympäristön pilaantumista tai haittaa vesihuoltolaitoksen toiminnalle.

Suomen valtioneuvoston päätöksellä (VNp 860/99) on säädetty kaatopaikkavesien hallintaa ja käsittelyä. Kaatopaikan läpi suotautuneet vedet ovat pidettävä erillään puhtaista pintavesistä sekä kaatopaikan muista valumavesistä, jotka eivät ole olleet kosketuksissa jätteiden kanssa. Lisäksi kaikki kaatopaikkavedet ovat kerättävä yhteen esimerkiksi salaojituksen ja pumppauksen avulla. Kaatopaikoilla pitää olla valtioneuvoksen päätöksen mukaiset pintarakenteet, jolloin kaatopaikkavesien määrä on mahdollisimman pieni. Lisäksi nämä kerätyt kaatopaikkavedet täytyy puhdistaa joko paikan päällä tai kuljettaa jätevedenpuhdistamolle. Kaatopaikkavedet eivät saa myöskään heikentää puhdistamoiden puhdistustehokkuutta. Puhdistustehokkuutta tai puhdistetun kaatopaikkaveden laatua ei ole tarkemmin määritelty vaan tarkkailtavat aineet ja raja-arvot eri haitta-aineille määritetään ympäristöluvassa.

Vesiensuojeluun on annettu suuntaviivoja EU:n vesipolitiikan puitedirektiivissä (2000/60/EY) ja sen pohjalta luotuun vesienhoidon järjestämistä koskevassa laissa (1299/2004) sekä valtioneuvoston asetuksessa vesienhoidon järjestämisestä (VEHA)

(10540/2006). Näiden säädösten pohjalta on annettu yleiset tavoitteet vesien tilalle, joita käytetään myös arvioitaessa kaatopaikkavesien haitallisuutta vesistölle. Näitä tavoitteita käytettiin lisäksi pohjana myös valmisteltaessa valtioneuvoston periaatepäätöstä vesiensuojelun suuntaviivoista vuodelle 2015. Uudistuneella vesilainsäädännöllä pyritään pinta- ja pohjavesien tila säilyttämään vähintään hyvänä ilman, että sen tila heikkenisi ollenkaan. Tähän tavoitteeseen halutaan päästä vuoteen 2015 mennessä ja se vaatii, että pinta- ja pohjavesiä suojellaan, parannetaan ja ennallistetaan.

Vesiensuojelussa pyritään estämään rehevöitymistä aiheuttava vesistökuormitus niin sisävesillä kuin merialueilla. Suurin huomio kohdistetaan ravinnekuormituksen vähentämiseen, mutta myös haitallisten aineiden aiheuttamat riskit halutaan vähentää niin, ettei nämä aineet aiheuta vesistöjen tilan heikkenemistä. Lisäksi vesien hyvä kemiallinen ja ekologinen tila halutaan säilyttää mahdollisimman hyvänä. Teollisuuden aiheuttamat vaarallisten aineiden päästöt ja huuhtoumat vesiympäristöön halutaan lopettaa kokonaan tai ainakin vähentää vaiheittain. Jätteiden käsittelyllä halutaan kiinnittää erityistä huomioita pohjavesien pilaantumiseen kohdistuneeseen riskiin. Kaatopaikoilta tulevien haitallisten aineiden päästöt kuuluvat ympäristönsuojelulain mukaiseen ympäristölupajärjestelmään. Haitallisten aineiden säätelyä ja lupamenettelyä on käsitelty valtioneuvoston asetuksessa, joka koskee vesiympäristölle vaarallisia ja haitallisia aineita (1022/2006).

2.2 Lääkeaineet

2.2.1 Lääkeaineet ympäristössä

Erilaisia lääkkeitä käytetään nykyään todella paljon kaikkialla maailmassa. Lääkeaineiden kemiallinen rakenne ja mahdollinen vaikutus ihmisen terveyteen juomaveden käytön vaikutuksesta, on aiheuttanut kasvavaa kiinnostusta lääkeaineiden poistamiseen juomavedestä. (Ternes et al. 2002) Lääkeaineita on havaittu pohja- ja pintavesissä, juomavedessä, hanavedessä, merivedessä sekä sedimenteissä ja vesistöjen pohjissa.

Lääkeaineet ovatkin aiheuttaneet ympäristöongelman, koska niitä pääsee jatkuvasti ympäristöön eivätkä ne hajoa veden ekosysteemeissä. (Klavarioti et al. 2008)

Lääkeaineita käyttävät yleisesti niin ihmiset ja eläimet. Suurin osa käytetyistä lääkeaineista hajoaa aineenvaihdunnassa, mutta osa kulkeutuu myös viemäriin virtsan ja ulosteen mukana. Näin ollen lääkeaineet lopulta päätyvät viemäreiden kautta jätevedenpuhdistamolle. (Ternes 1998)

Eri lääkeaineiden käyttömäärät vaihtelevat paljon ja myös niiden hajoaminen elimistössä on erilaista. Käyttömäärät tavallisella tulehduskipulääkkeellä on Suomessa 110 000 kg, josta vesistöön pääsee noin 50 kg. Pitoisuutena vesistössä voidaan puhua melko pienestä määrästä, mutta jos tähän lisätään kaikki muut mahdolliset lääkeaineet,

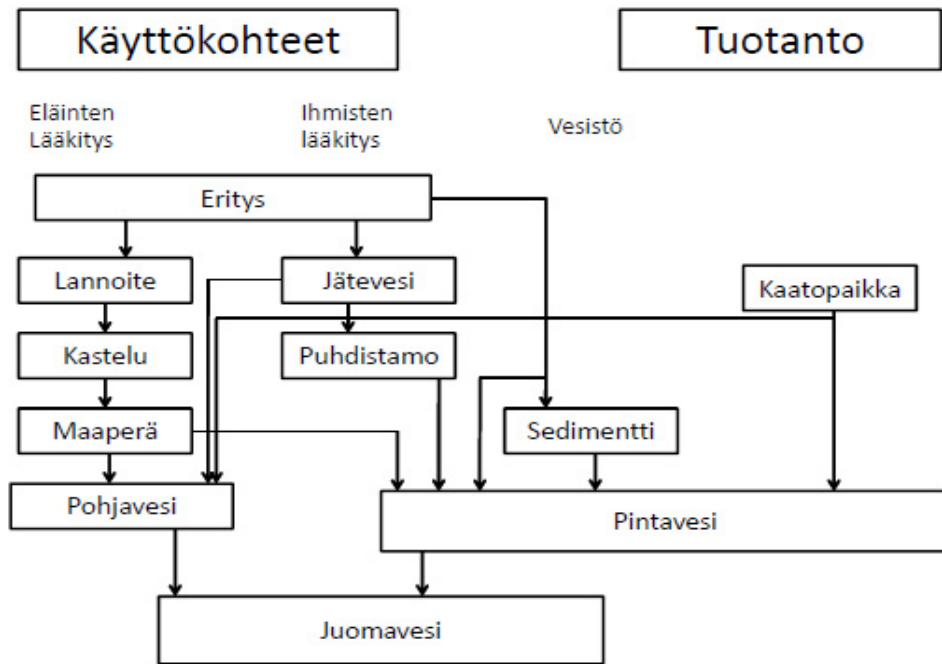
nousevat määrät todella suuriksi. Esimerkiksi β -salpaajia käytetään 790 kg vuosittain Suomessa, joista vesistöön lopulta pääsee lähes puolet.

Lääkeainepitoisuudet Suomen vesistöissä ovat hyvin pieniä, joten ei voida varmasti sanoa aiheutuuko kroonista haittaa ihmiselle hyvin pienistä pitoisuuksista. Lääkkeitä käytetään hyvin paljon myös karjan kasvatuksessa, joista lääkkeet päätyvät ulosteen mukana pelloille. Lääkkeet aiheuttavatkin haittaa maaperän mikrobeissa. Lisäksi lääkeainemäärät aiheuttavat kaloissa ja muissa pienissä vesieläimissä erilaisia vaurioita. (Vieno 2007)

Tavallisesti käytössä olevat jäteveden ja juomaveden puhdistusmenetelmät eivät ole riittävän tehokkaita poistamaan suuria ja monimutkaisia orgaanisia lääkeaineyhdisteitä. (Ternes et al. 2002) Jäteveden puhdistamoilla alhainen lämpötila estää lääkeaineiden poistumista erityisesti talviaikaan Suomessa. Vastaavasti kesällä on havaittu olevan suurin vähentymä, joka johtuu yhdisteiden tehokkaammasta valo- ja biohajoamisesta. Puhdistamoille tulevat sadevedet puolestaan aiheuttavat viipymääjan lyhentymisen, jolloin lääkeaineiden poistuminen vedestä heikkenee. (Vieno 2007)

Nykyään hyvin pienetkin lääkeainemäärät (ng/l) voidaan saada selville kehittyneen uusien analyttisen määritysmenetelmien ansiosta (Fatta et al. 2007). Lääkeaineet aiheuttavat ensimmäisenä haittaa pintavedelle, joka on alttiina erilaisille ympäristön vaikutuksille. Tämän johdosta, erityisesti pintavettä juomaveden valmistuksessa käytettäessä, lääkeaineet täytyy pyrkiä poistamaan ennen veden juomista. (Huber et al. 2003)

Lääkeaineille ja muille vierasaineille vesiympäristössä voi tapahtua karkeasti kolme erilaista kohtaloa: Lääkeaineet voivat mineralisoitua eli hajota hiilidioksidiksi ja vedeksi, yhdisteet voivat olla myös rasvaliukoisia, jolloin ne päätyvät kerrostuneeseen lietteeseen tai yhdisteet ovat hydrofiilisiä, jolloin ne kulkeutuvat jäteveden puhdistusprosessin läpi ja päätyvät vesistöön (pintavesiin, jokiin). Tällaiset hydrofiiliset yhdisteet esiintyvätkin luonnossa hyvin pitkään, koska ne eivät ilman käsittelyä hajoa. (Klavarioti et al. 2008) Kuvaan 2.3 on koottu mahdollisia lääkeaineiden kulkeutumisreittejä vesistössä.



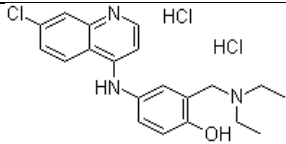
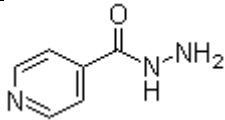
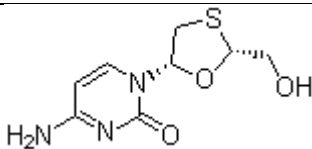
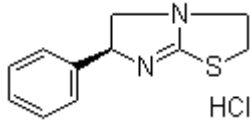
Kuva 2.3. Mahdollisia lääkeaineiden kulkeutumisreittejä vesiympäristöön. (Hirsch et al. 1999)

Hyvin pienetkin lääkeainemäärät aiheuttavat fysiologisia vaikutuksia ihmisille ja eläimille. Suurinta haittaa aiheuttavat hyvin pysyvät yhdisteet, jotka eivät hajoa biologisesti. Pysyvät yhdisteet säilyttävät kemiallisen rakenteensa pitkään, jolloin niiden määrä jatkuvasti lisääntyy ympäristössä. Nämä yhdisteet aiheuttavat vaaraa sekä suurina että pieninä pitoisuuksina. Näiden aktiiviset ainesosat ovat valikoituja tai ne ovat muodostuneet vastustamaan organismeja. Tällaisen yhdisteet torjuvat tehokkaasti bakteerien, sienien ja muiden valikoitujen organismien hyökkäykset. Useiden aineiden vaikutuksia ihmiseen ja ekosysteemiin ei ole vielä täysin ymmärretty, erityisesti sellaisten yhdisteiden, jotka muodostavat erilaisia kemiallisia sekoituksia toisten yhdisteiden kanssa. (Chatzitakis et al. 2007)

2.2.2 Tutkimuksissa käytetyt lääkeaineet

Tämän työn kokeellisessa osuudessa tutkittiin neljä lääkeainetta, joiden käyttökohde lääkeaineena on erilainen. Taulukkoon 2.4 on koottu tämän työn kokeellisessa osuudessa käytetyt lääkeaineet. Jokaisesta lääkeaineesta on alempana vielä erikseen kuvattu tärkeimpiä ominaisuuksia ja kulkeutumista elimistössä.

Taulukko 2.4. Tutkimuksessa käytettyjen lääkeaineiden tietoja. (Sweetman 2007)

Kemikaali	CAS #	Molekyylikaava	Moolimassa [g/mol]	Käyttö lääkeaineena
AmodiaquineHCl $C_{20}H_{22}ClN_3O \cdot 2(HCl)$	69-44-3		428.78	Malarialääke, Ameboita tuhoava
Isoniazide $C_6H_7N_3O$	54-85-3		137.139	Antibakteerinen, Tuberkuloosin hoito
Lamivudine $C_8H_{11}N_3O_3S$	134678-17-4		229.2560	Antiviraalinen (HIV, Hepatiitti B)
LevamisoleHCl $C_{11}H_{12}N_2S \cdot HCl$	16595-80-5		240.75	Suoliston matoja tuhoava

Amodiaquine

Amodiaquine on antimalariaalinen eli malariaa estävä lääkeaine, jota käytetään malarialääkkeissä. Lääkkeen kemialliset ominaisuudet vaikuttavat loistautiin, jonka aiheuttaa laji nimeltä Plasmodium protozoa. Plasmodium laji aiheuttaa malariaa, joka on vakava ja kuolettava sairaus.

Amodiaquine on hajuton pulveri, joka liukenee veteen. Yhdiste liukenee myös jonkin verran alkoholiin, jolloin se pitää säilyttää ilmatiiviissä astiassa. Amodiaquine hydrokloridi on kiteinen pulveri, joka liukenee veteen ja alkoholiin sekä jonkin verran myös kloroformiin.

Amodiaquine imeytyy elimistöön ruoansulatuskanavan kautta. Yhdiste hajoaa aineenvaihdunnassa vaikutuskykyisiksi yhdisteiksi, jolloin jäljelle jäänyt hyvin pieni määrä alkuperäistä amodiaquina poistuu elimistöstä virtsan mukana. Amodiaquinen puoliintumisaika veriplasmassa on todella pitkä ja alkuperäistä yhdistettä voi erittyä virtsan mukana vielä useiden kuukausien jälkeen. (Sweetman 2007)

Isoniazide

Isoniazide on antibakteerinen eli bakteereja tuhoava lääkeaine. Isoniazide on hyvin aktiivinen *M. tuberculosis* vastaan ja saattaa myös estää muiden mycobakteerien aiheuttamat infektiot. Isoniazide on valkoinen pulveri, joka liukenee veteen. Se liukenee kuitenkin hyvin niukasti alkoholiin ilman ja valon läsnäollessa. Yhdisteen 5 %:sen liuoksen pH on 6-8.

Lääke imeytyy elimistöön suoliston kautta, jolloin sen rakenne muuttuu aineenvaihdunnassa muotoon, jonka elimistö voi lääkeaineena käyttää.

Aineenvaihdunnassa syntyvät tuotteet ovat vähemmän myrkyllisiä verrattuna alkuperäiseen lääkeaineeseen. Yli 75 % lääkeannoksesta erittyy pääasiassa virtsan kautta pois elimistöstä. (Sweetman 2007)

Lamivudine

Lamivudine on antiviraalinen eli se tuhoaa viruksia ja estää niiden lisääntymisen. Lamivudinea käytetäänkin HIV-1 ja HIV-2 entsyymien toiminnan estämiseen. Lääkettä käytetään myös hepatiitti B:n aiheuttamaa virustautia vastaan.

Lamivudine on valkoinen veteen liukeneva puuterimainen lääkeaine. Se tehoaa hyvin nopeasti, kun lääkeannos on otettu. Elimistö pystyy käyttämään lääkkeestä noin 80-87 %. Lamivudine muuttaa soluissa muotoaan, jolloin se muuttuu aktiiviseksi viruksia vastustavaksi fosfaattiyhdisteeksi. Lääke hajoaa aineenvaihdunnassa pääosin solunsisäisesti, mutta myös hyvin hitaasti maksasta. Lääkkeen muuttumattomat ainesosat erittyvät munuaisista. (Sweetman 2007)

Levamisole

Levamisole on aktiivinen lääkeaine suoliston sukkulamatoja vastaan suolinkaistaudissa ja koukkumatoinfektioissa.

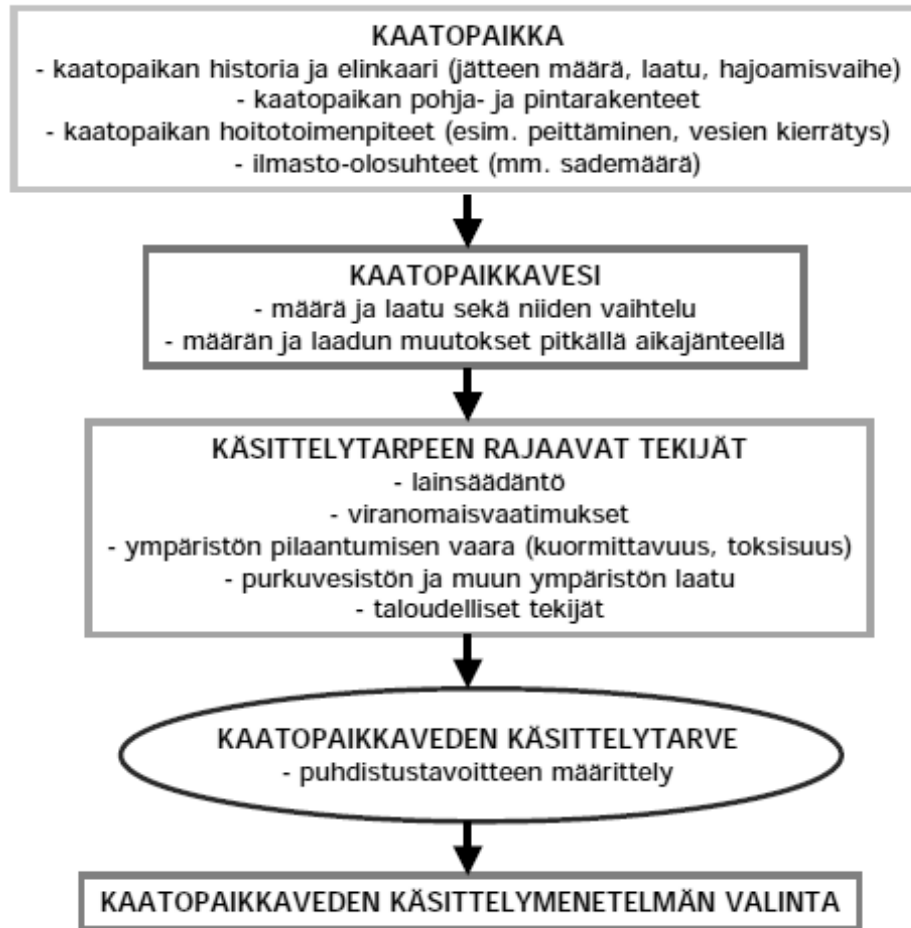
Levamisole hydrokloride on valkoinen kiteinen pulveri, joka on hyvin veteen liukeneva lääkeaineyhdiste. Lääkeaineesta valmistettavan 5 %: n vesiliuoksen pH on välillä 3-4,5. (Sweetman, 2007)

3 Vaikeasti biohajoavien yhdisteiden käsiteltävyys

3.1 Kaatopaikkavesien erilliskäsittely yleisesti

Suomessa kaatopaikkavesille ei ole määritelty yleisesti mitään tarkkoja raja-arvoja haitta-aineille vaan raja-arvot on määritelty tapauskohtaisesti. Tärkeimpinä tekijöinä raja-arvojen laadinnassa on käytetty vesien kuormitusvaikutusta vesistöön sekä purkuvesistön laatua yleisesti. Kaatopaikkavesien käsittelytarve katsotaan yleensä kiintoaineen, typpiyhdisteiden ($\text{NH}_4\text{-N}$), orgaanisen aineen (COD ja BOD), metallien, suolapitoisuuden, värin ja toksisten aineiden mukaisesti. Sopivan käsittelymenetelmän valitsemiseen vaikuttaa paljon se, minkälaista laatua kaatopaikkavedelle halutaan. Yhdellä käsittelymenetelmällä voidaan yleensä puhdistaa vain tiettyjä ominaisuuksia. (Marttinen 2000)

Päästöjen vähentäminen ja sen elinkaari kokonaisuudessaan ovat tärkeimmät tekijät vesien käsittelytavan valintaan. Vesiä pitäisi pystyä hallitsemaan niin lyhyellä kuin pitkällä aikavälillä. Jätteen stabiloitumisen nopeuttamisella ja samalla riskipotentiaalin pienentämisellä sekä jälkihoidon tarpeen vähentämisellä pyritään vaikuttamaan jätteen hajoamiseen pitkällä aikavälillä. Jätteiden hajoamiseen ja päästöjen poistumiseen onkin hyvä kiinnittää huomiota kaatopaikan pitkällä elinkaarella, koska veden mukana poistuvat haitta-aineet voivat vaatia käsittelyä 50- 200 vuotta. Vesien käsittelyyn tehtävä investointi olisi järkevää tehdä niin, että merkittävimmistä päästöistä vesistöihin huolehditaan riittävän tehokkaalla järjestelmällä, jolloin 20- 30 vuoden kuluttua voidaan alkaa käyttämään kevyempiä ja helppohoitaisia käsittelymenetelmiä. (Kettunen et al. 2000) Kaatopaikkavesien käsittelymenetelmän valintaa voidaan helpottaa kuvan 3.1 mukaisella kaaviolla.



Kuva 3.1. Kaatopaikkavesien käsittelymenetelmän valinta. (Kettunen et al. 2000)

Eri maissa käsittelymenetelmien valintaan vaikuttavat sekä käsittelyvaatimukset että paikalliset tekijät. Suomessa ja Ruotsissa yleisin tapa kaatopaikkavesien puhdistamiselle on johtaminen viemäriverkkoon. Ruotsissa ei vaadita minkäänlaisia raja-arvoja tulevalle vedelle ja myös puhdistusmenetelmät yhdyskuntajätteen loppusijoitukseen liittyen ovat olleet hyvin luonnonmukaisia sovellutuksia. Suomessa puolestaan viemäriverkkoon johdettavilla haitta-aineiden määrillä voidaan vaikuttaa käsittelykustannuksiin. Jätevedenpuhdistamon toimintaa haittaavia aineita ei myöskään laitokselle saa johtaa. Saksassa vastaavasti vaaditaan suhteellisen tiukkoja esikäsittelyvaatimuksia vaikka kaatopaikkavedet johdettaisiinkin viemäriverkostoon. Englannissa kaatopaikkavesien puhdistamisessa käytetään pääasiassa biologista käsittelyä, jolla saadaan biologinen hapenkulutus ja typpi poistettua vesistä. (Pelkonen 2007)

Yleisesti kaatopaikkavesien käsittelymenetelmät voidaan jakaa seuraaviin osaluokkiin: Siirtäminen muualle puhdistettavaksi, biologinen käsittely, fysikaalis-kemiallinen käsittely sekä kalvosuodattimet. (Renou 2007) Tavanomaisimmat kaatopaikkavesien puhdistusprosessit ja ominaisuudet, johon ne vaikuttavat, on koottu taulukkoon 3.1.

Taulukko 3.1. Kaatopaikkavesien puhdistusmenetelmät sekä ominaisuudet, joihin käsittelyllä voidaan vaikuttaa (EPA 1995, Marttinen et al. 2000, Renou 2007)

Menetelmät	Ominaisuus, johon vaikuttaa	Huomioita
Biologinen käsittely:		
Aerobiset (hapelliset)	Orgaaninen aines, $\text{NH}_4\text{-N}$, väri, toksiset aineet (ei kaikki), metallit (ei kaikki)	Ei riitä yksinään, vaatii yleensä jatkokäsittelyn sekä kiintoaineen erotuksen
Anaerobiset (hapettomat)	Orgaaninen aines, $\text{NO}_3\text{-N}$, kokonaistyyppi, väri, metallit (ei kaikki), toksiset yhdisteet (ei kaikki)	Vaatii jälkikäsittelyn kiintoaineen poistoon sekä ammoniumtypen poistoon
Fysikaalis-kemialliset menetelmät:		
Laskeutus, Flotaatio	Kiintoaine	Tarvitaan jatkokäsittely
Kemiallinen saostus	Kiintoaine, värit, metallit	Lietteen määrä voi olla todella suuri
Kemiallinen hapetus	Orgaaninen aines, väri, rauta	Vaadittavat kemikaalimäärät suuria, sivutuotteiden muodostus mahdollinen
Kaasujen strippaus	$\text{NH}_4\text{-N}$, hajuyhdisteet (rikki)	Kaasupäästöjä seurattava
Adsorptio	Metallit, kiintoaineet	
Juurakkopuhdistus	$\text{NH}_4\text{-N}$	
Suodattimet	Kiintoaine	Tarvitaan jatkokäsittely

3.1.1 Kaatopaikkavesien biologinen käsittely

Jätteiden biologinen käsittely vaatii tietyt olosuhteet, jotta mikrobit toimivat tehokkaasti. Tärkeimpiä tekijöitä ovat oikeanlaiset ravitsemusolosuhteet, energian saanti sekä mikrobeille oikeanlaiset olosuhteet, kuten lämpötila ja sopiva pH.

Mikrobit tarvitsevat toimiakseen orgaanista ainetta, joka saadaan hiilestä. Orgaaninen aine toimii kasvun lähteenä, joita tarvitaan solujen rakentamiseen. Lisäksi tarvitaan epäorgaanista ainetta ravintoaineiksi, joita biologisessa puhdistusprosessissa ovat typpi ja fosfori pääasiassa. Muita ravintoaineita voivat olla rikki, kalium, kalsium ja magnesium. Hiilen lähteenä toimii pääasiassa hiilidioksidi ja orgaaninen hiili. Heterotrofeiksi kutsutaan organismeja, jotka ottavat solujen rakentamiseen tarvitseman hiilen orgaanisesta aineesta. Autotrofeja ovat puolestaan organismit, jotka ottavat tarvitsemansa hiilen hiilidioksidista. (Tchobanoglous et al. 1993)

Biologiset puhdistusprosessit perustuvat mikrobien toimintaan. Mikrobit tarvitsevat energiaa pystyäkseen lisääntymään. Pääasiallinen energiansaanti mikrobeilla tapahtuu hapetus-pelkistys reaktioista, joissa elektroneja siirrellään atomien tai molekyylien välillä. Elektronien siirrossa täytyy olla aina elektronien vastaanottaja ja luovuttaja, jotta energiaa syntyy. Molekyylien hapetuksessa elektroneja poistetaan ja pelkistymisessä elektronit lisääntyvät. Ympäristöbiotekniikassa elektronin luovuttaja toimii kasvun substraattina eli kasvua edistävänä tekijänä, joka aktiivilieteprosessissa on jätettä. Elektronien vastaanottajana toimii esimerkiksi hapetusreaktioissa happi.

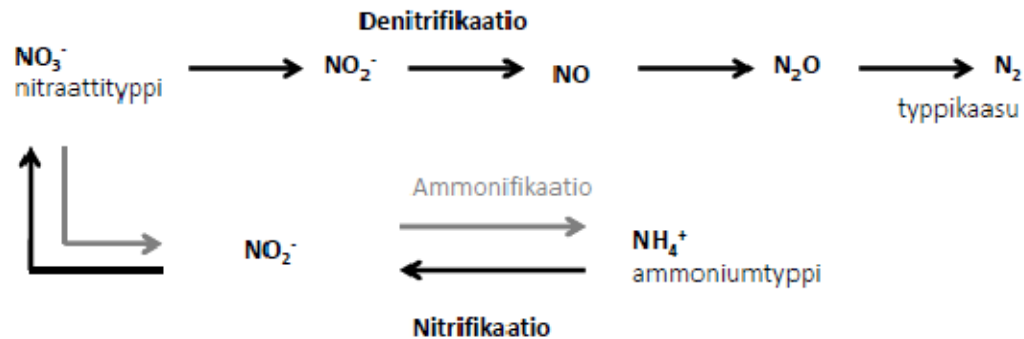
Tässä työssä käytetty reaktori ja myös muut reaktorit perustuvat pääosin aktiivilieteprosessiin. Aktiivilieteprosessi tarvitseekin toimiakseen juuri elektronidonoreita ja -akseptoreita. Elektronidonorin määrää voidaan kuvata BOD:n avulla, koska se kertoo kuinka paljon biologisesti orgaaninen aines on kuluttanut happea. Elektronin vastaanottajana aktiivilieteprosessissa toimii happi. Lisäksi tarvitaan ravinteita ja optimaaliset olosuhteet, jotta mikro-organismit alkaisivat kasvaa ja lisääntyä mahdollisimman nopeasti. (Rittman & McCarty 2001)

3.1.2 Biologinen typen poisto

Typpi kuuluu vesistön rehevöitymistä lisääviin ravinteisiin. Tämän johdosta typen pääsy vesistöihin pyritään estämään, jottei ravinteiden määrä vedessä lisäänty. Vesistöissä typpi esiintyy nitriittinä (NO_2^-), nitraattina (NO_3^-) tai ammoniumina (NH_4^+). Jätevesistä typpi pyritäänkin aina poistamaan ennen kuin ne lasketaan vesistöön. (Walström 1990) Kaatopaikkavesissä typpi on yleensä ammoniumtypen muodossa. (Burton & Watson-Craik 1998) Ammoniumtypen muuttuessa nitraatiksi ja nitriitiksi, vedessä oleva happipitoisuus laskee, mikä aiheuttaa happikatoa vesistöissä. Tämän johdosta kaikki typpiyhdisteet halutaan poistaa jätevesistä, jolloin estetään vesistöjen rehevöityminen sekä vältetään

vesistöjen happikato. Rehevöityvissä vesissä sen perustuotanto lisääntyy, jonka seurauksena myös ravintoketjun ylemmän tason eläimet lisääntyvät (kasvinsyöjät, pedot ja hajottajat). Rehevöityneessä vesistössä monet lajit kilpailevat samasta hapesta, jolloin paljon happea tarvitsevat yksilöt katoavat. Tämän seurauksena vesistöjen monet eläimet ja kasvit katoavat, jolloin vesistöistä tulee hyvin yksipuolisia. (Walström 1990)

Typeä poistetaan jätevedestä biologisella puhdistusmenetelmällä, joka perustuu siihen, että eri organismit muuttavat typen eri vaiheiden kautta typpikaasuksi, joka lopulta pääsee ilmaan. Typen poisto koostuu kahdesta eri vaiheesta: aerobisesta nitrifikaatiosta ja anaerobisesta denitrifikaatiosta. Nitrifikaatiossa ammoniumtyppi hapettuu nitraattitypeksi, joka pelkistyy typpikaasuksi denitrifikaatiossa. Mikro-organismit assimiloivat ravinnoksi käyttämästään ammoniumtypestä orgaanista typeä solumassansa, jolloin niiden kuollessa osa assimiloituneesta tyypestä palaa takaisin muiden mikro-organismien käyttöön. (Metcalf&Eddy, Inc 1991) Typpikierron eri vaiheet on havainnollistettu kuvassa 3.2.



Kuva 3.2. Typpikierron eri vaiheet biologisessa typenpoistossa. (Metcalf&Eddy, Inc 1991)

Kaatopaikkavesissä esiintyviä typpiyhdisteitä ovat esimerkiksi amiinit, aminohapot sekä ammoniumtyppi. Pääosin kaatopaikkaveden typpi on kuitenkin ammoniumtyppimuodossa ($\text{NH}_4\text{-N}$). Ammoniumtyppi myös poistuu aina jätteistä kaatopaikkaveden mukana, koska se ei pysty pidättymään mihinkään.

Kaatopaikkavedet ovat yleensä anaerobisissa olosuhteissa, jolloin ammoniumtyppi ei pääse hapettumaan nitraatiksi (NO_3^-). Nitraatti pitoisuudet ovat tämän johdosta hyvin pieniä. Ammoniumtyppi esiintyy vedessä joko ammoniakkina (NH_3) tai ammoniumionina. Ammoniumtypen reaktio veden kanssa on kuvattu yhtälössä 2:



Lämpötila ja pH vaikuttaa siihen, kummassa muodossa ammoniumtyppi esiintyy. Liuoksessa, jonka pH on 9,25 ammoniumtypestä 50 % on NH_3 -muodossa. Mikäli lämpötila

pysyy vakiona, pienentää pH-yksikön lasku ammoniakkin osuutta vedessä kymmenesosan. Ammoniakin osuus puolestaan kolminkertaistuu lämpötilan noustessa kymmenen celsiusastetta, pH:n ollessa mitä tahansa. (Burton & Watson-Craik 1998)

Typpeä poistetaan jätevesistä biologisella käsittelyllä, joka perustuu mikro-organismien kykyyn hyödyntää ravinnoksi tiettyjä haitta-aineita. Typen poisto koostuu kahdesta eri vaiheesta hapen läsnäollessa nitrifikaatiosta ja anoksisesta denitrifikaatiosta. (Metcalf&Eddy, Inc 1991)

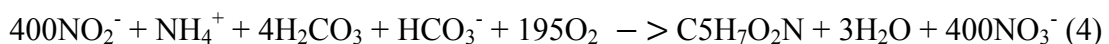
Nitrifikaatio

Nitrifikaatio on typenpoiston ensimmäinen osa, kun typpi poistetaan nitrifikaatio-denitrifikaatioprosessilla. Nitrifikaatio toimii *nitrosomonas* ja *nitrobakteerien* vaikutuksesta. *Nitrosomonas* hapettaa ammoniumtypen nitriitiksi. Nitrifioivat bakteerit valmistavat solumassansa epäorgaanisesta hiilestä, jolloin ne eivät kilpaile denitrifikaatiossa esiintyvien autotrofisten bakteerien kanssa orgaanisesta hiilestä. Nitrifikaatiossa elektronidonarina eli elektronin luovuttajana toimii ammoniumtyppi. (Rittman & McCarty 2001)

Nitrosomonaksen aiheuttama ammoniumin hajoitus yhtälössä 3:



Nitrobakteerit puolestaan hapettavat edelleen nitriitin nitraatiksi. *Nitrobakteerien* aiheuttama hajoitus yhtälössä 4:



Nitrifioivat bakteerit ovat melko herkkiä organismeja, jolloin muuttuvat olosuhteet estävät niiden kasvamisen. Liian suuri ammoniumtypen määrä voi estää eli inhiboida näiden organismien kasvua. Huomattava vaikutus on myös pH:lla, jonka olisi hyvä olla 7,5-8,6 välillä. Alhaisemmissa pH olosuhteissa nitrifikaatio voi onnistua. Lisäksi lämpötila vaikuttaa bakteerien kasvunopeuteen. (Metcalf&Eddy, Inc 1991)

Nitrifioiville organismeille on tehty testejä, joiden avulla on voitu määrittää niille optimaaliset olosuhteet. Suuremmat vaikutukset näiden kasvuille on havaittu lämpötilassa, pH:ssa ja soluaktiivisuudessa. *Nitrosomonakselle* optimilämpötila on 35 °C ja pH 8,1. *Nitrobakteereille* puolestaan optimilämpötila on 38 °C ja pH 7,9. Näissä olosuhteissa organismit lisääntyvät kaikista parhaiten. Lisäksi soluaktiivisuuden on havaittu pienenevän säilytysajan lisääntyessä. (Grunditz & Dalhammar 2001) Nitrifioiville organismeille on tehty testejä, jolloin eri lämpötilan vaikutuksia on testattu niihin. Nitrifioivien bakteerien kasvunopeus on 5 °C lämpötilassa 77 % hitaampi kuin 20 °C lämpötilassa. (Welander et al. 1997)

Nitrifikaatio kuluttaa alkaliteettia, jolloin suurilla ammoniumtyyppi määrillä pH laskee liian alhaiseksi. Tämän johdosta liian suuret ammoniumtyyppi määrät voivat estää nitrifikaation. Ammoniumtypen nitrifikaatio eli hapettuminen nitraatiksi on esitetty seuraavassa reaktioyhtälössä 5:



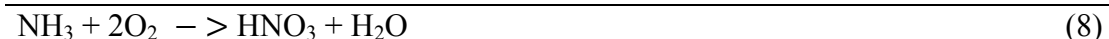
Tästä yhtälöstä nähdään, kuinka yksi ammoniummooli kuluttaa alkaliteettia kahden ekvivalentin verran. (Laukkanen 2007) Suuret ammoniumtyppimäärät ovat tyypillisesti 1000 mg /l (Kim et al. 2005).

Nitrifikaatio tarvitsee myös paljon happea toimiakseen. Happipitoisuus ei saisi olla alle 1 mg/l, mutta paras tulos saavutetaan yli 2 mg/l pitoisuuksilla. Todella suurella happipitoisuudella ei ole mitään haittaa prosessin toiminnalle, jolloin tämä vaikuttaa ainoastaan prosessin kustannuksiin. (Rittman & McCarty 2001)

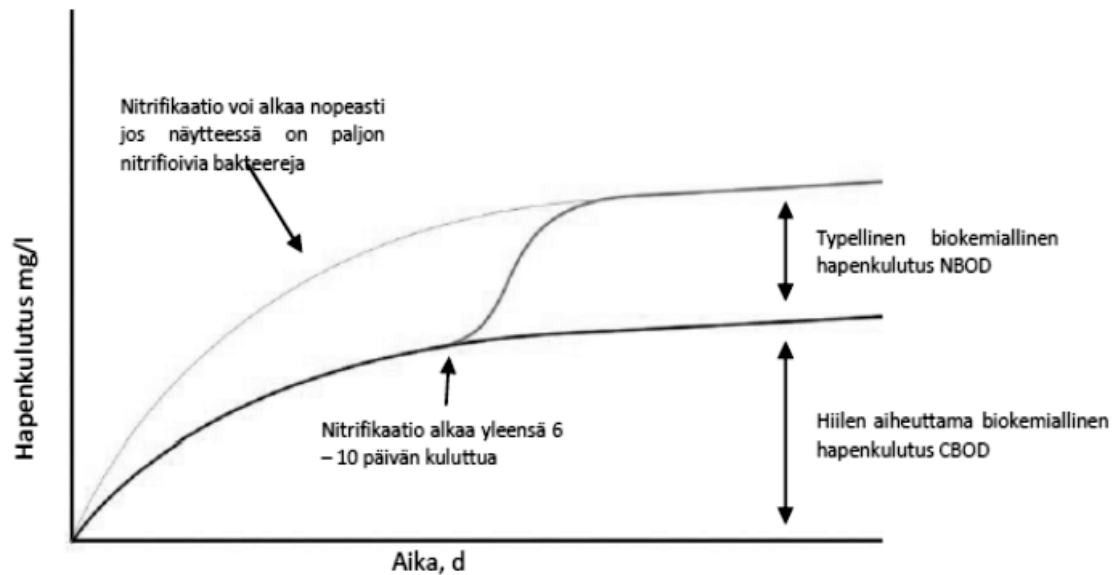
Nitrifikaation edellytyksenä on myös riittävä ravinteiden määrä. Typen ja fosforin suhde olisi hyvä olla 100:1, jolloin nitrifikaatiolla on hyvät edellytykset toimia. Mikäli tulevan veden fosforipitoisuus on alhainen, on fosforia syytä lisätä prosessiin, jolloin nitrifikaatioaste nousee suuremmaksi ja päästään hyviin puhdistustuloksiin. Biofilmireaktorilla tehdyt tulokset matalissa lämpötiloissa osoitti, että oikea typen ja fosforin suhde takaa hyvän puhdistustuloksen. Mikäli ammoniumtyyppipitoisuus on 100-180 mg/l ja fosforipitoisuus alle 1 mg/l, jäädytään nitrifikaatioasteessa 30-60 %. Tämän jälkeen fosfori lisättiin 15 mg/l prosessiin ja puhdistustuloksissa päästiin haluttuun yli 90 % nitrifikaatioasteeseen. (Sarivaara 2002)

Nitrifikaation toteaminen

Nitrifikaatio voidaan todeta biologisen hapenkulutuksen (BOD) yhteydessä. BOD:n tarkka määrittäminen on kerrottu analyysimenetelmissä. Nitrifikaatiossa ammoniumtypen hapetus lisää hapenkulutusta, joka lisää kokonaishapenkulutusta. Ammoniakin kuluttama hapen määrä nähdään reaktioyhtälöistä 6,7 ja 8 (Metcalf&Eddy, Inc 1991):



BOD:n määrittäminen yhteydessä saadaan hapenkulutus piirrettyä ajanfunktiona, jolloin nähdään nitrifikaation kuluttama hapenmäärä. Kuvassa 3.3 nähdään tavallisessa jätevedessä vaikuttavien nitrifioivien bakteerien vaikutus hapenkulutukseen.



Kuva 3.3. Nitrifikaation vaikutus hapenkulutukseen. (Metcalf&Eddy, Inc 1991)

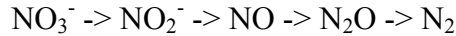
Nitrifioivat bakteerit lisääntyvät melko hitaasti, joten normaalisti näiden vaikutus näkyy vasta 6-10 päivän jälkeen. Bakteerien kasvua voidaan nopeuttaa lisäämällä nitrifioivia bakteereja näytteeseen, jolloin hapenkulutus saadaan nopeammin selville.

Teoreettisesti voidaan määritellä, että yksi milligramma ammonium-typpeä kuluttaa 4,3 mg happea. (Metcalf&Eddy, Inc 1991) Todellisuudessa hapen kulutukseen vaikuttavat myös muut asiat, jotka täytyy huomioida. Nitrifikaatio tuottaa hieman uutta biomassaa, johon sitoutuu lisää biomassaa. Matalakuormitteisessa aktiivilieteprosessissa puolestaan biomassaa hajoaa, jolloin vapautuu lisää ammoniumtyppeä. Nitrifikaatio voi häiriintyä todella helposti, jolloin ammoniumin hapettuminen voi pysähtyä nitriitiksi. (Laukkanen 2007)

Denitrifikaatio

Denitrifikaatio on typen poiston toinen osa, jossa nitrifikaatiosta tullut typpi pelkistetään typpikaasuksi. Denitrifikaatiossa mikrobit hajottavat hapettomissa olosuhteissa nitraatin typpikaasuksi. Tällöin mikrobit saavat tarvitsemansa hapen nitraatilta ja nitriitiltä. (Metcalf&Eddy, Inc 1991) Tämä on heterotrofisten bakteerien vaihtoehtoinen tapa tuottaa energiaa kun happea ei ole läsnä. (Rittman & McCarty 2001)

Denitrifikaatiossa toimivat samanaikaisesti useat eri mikrobit, joita ovat: *Achromobakteerit*, *Aerobakteeri*, *Alcaligenes*, *Bacillus*, *Brevibakteeri*, *Flavobakteeri*, *Lactobakteeri*, *Micrococcus*, *Proteus*, *Pseudomonas* ja *Spirillum*. Hajoitus tapahtuu seuraavassa järjestyksessä (Metcalf&Eddy, Inc 1991):



Denitrifikaation aiheuttama hajoitus reaktioyhtälössä 9 (Rittman & McCarty 2001):



Reaktioyhtälön mukaisista typpikaasuista kolme viimeisintä yhdistettä pääsee ympäristöön kaasuna. (Metcalf&Eddy, Inc 1991)

Denitrifikaatio toimii anaerobisessa eli hapettomassa tilassa, joten optimaaliset olosuhteet organismien kasvulle ovat myös tärkeitä. Anaerobisen prosessin käynnistysaika on yleensä melko pitkä, koska se voi kestää 2-4 kuukautta. Tämä johtuu siitä, että denitrifioivat mikrobit ovat hyvin hidaskasvuisia. Reaktoriin kasvaa myös tyypillinen biomassa, jossa mikrobit viihtyvät. Biomassan kasvu on myös hidasta ja se tarvitsee aikaa sopeutuakseen uuteen ympäristöön. (Rittman & McCarty 2001)

Denitrifikaatio tarvitsee toimiakseen riittävästi helposti hajoavaa orgaanista ainetta. Riittävä orgaanisen aineen määrä voidaan todeta BOD:n ja typen suhteella (BOD/N), jonka olisi hyvä olla yli 3. Mikäli orgaanista ainetta ei ole riittävästi, täytyy sitä lisätä prosessiin. (Huhtamäki 2006)

Anaerobikäsittelyssä helposti optimoitavia tekijöitä ovat pH, lämpötila, ravinteet ja inhibiatiovaikutusten poistaminen. Optimaaliset olosuhteet pH:lle ovat 6,5-8. Lämpötilaan vaikuttaa eri mikrobien tarvitsema lämpötila. Mesofiiliset mikrobit toimivat parhaiten 35-40 °C, kun taas termofiiliset mikrobit toimivat 55-65 °C.

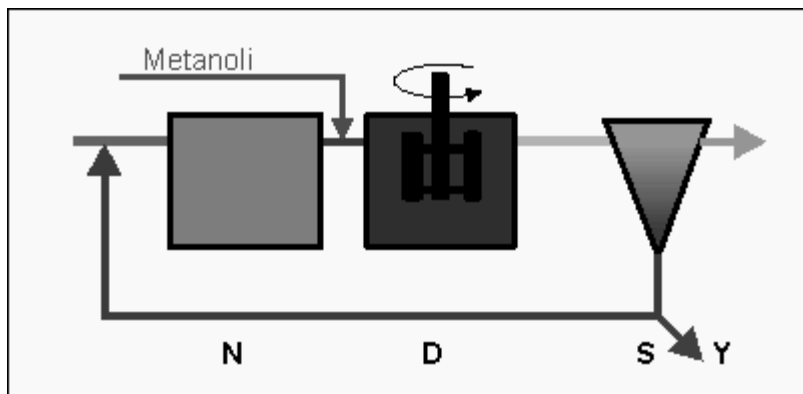
Käytännössä suuret lämpötilat on vaikea saavuttaa, koska jätevesi voi saapua luonnon olosuhteissa sulamisvesien mukana puhdistamolle, jolloin lämpötila voi olla hyvinkin alhainen. Lisäksi orgaanista ainetta on oltava riittävästi saatavilla, jotta mikrobit saavat tarvitsemansa hiilen energianlähteeksi. Jätevesissä yleisesti voi olla paljon anaerobisissa olosuhteissa eläviä mikrobeja inhiboivia aineita, kuten rikkiyhdisteitä, raskasmetalleja sekä erilaisia orgaanisia yhdisteitä, kuten rasvahappojen kertyminen. (Rittman & McCarty 2001)

3.1.3 Eri menetelmät typen poistoon

Kaikki typenpoistomenetelmät perustuvat pääosin kolmeen perusmalliin. Saatavilla on kuitenkin paljon erilaisia menetelmiä ja reaktoreita, joilla typpeä voidaan poistaa. Seuraavat peruserätyypit ovat kuitenkin kaikkien taustalla.

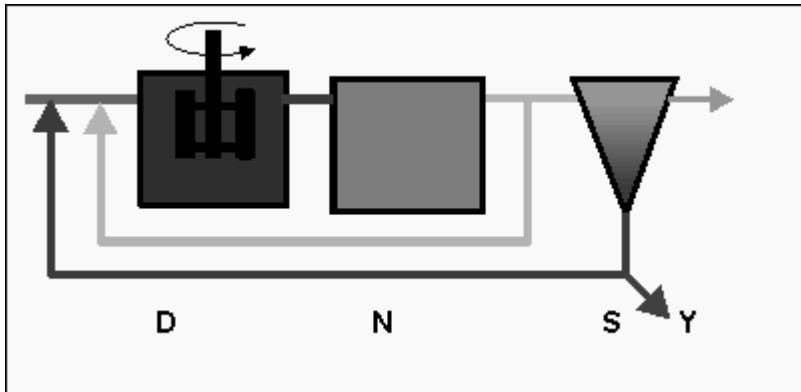
Kaikissa prosesseissa ensimmäisenä on jäteveden mekaaninen käsittely, joita kaatopaikkavesissä ei varsinaisesti ole suoraan prosessin yhteydessä, koska kaatopaikkavesi suotautuu jätetäytön läpi.

Selkein prosessimalli on ND-prosessi, jonka kaavio on esitetty kuvassa 3.4. Tässä mallissa ensimmäisenä tulee ilmastusallas, jossa tapahtuu nitrifikaatio. Tässä altaassa orgaaninen aine hajoaa ja typpi yhdisteet hapettuvat. Tämän jälkeen tulee hapeton denitrifikaatio, johon täytyy lisätä orgaanista ainetta, jotta denitrifikaatiobakteerit voisivat toimia kunnolla. Tässä typpi poistuu typpikaasuna ilmakehään. Tämän jälkeen tulee laskeutusallas, jossa osa lietteestä poistuu ja osa palautetaan prosessin alkuun, jotta bakteerikanta säilyy. Puhdas vesi puolestaan voidaan laskea vesistöön. (Suomen Ympäristökeskus 2010) ND-prosessin ongelmana on orgaanisen aineen kuluminen aerobikäsittelyssä. Tällöin denitrifikaatiovaiheeseen täytyy lisätä ulkoista orgaanista ainetta, kuten metanolia, jolloin prosessin kustannukset nousevat. (Rittman & McCarty 2001)



Kuva 3.4. ND-prosessi. Metanolin tilalla voidaan käyttää myös muuta edullisempaa orgaanisen aineen lähdettä. (Suomen Ympäristökeskus 2010)

Toinen hyvä prosessimalli on DN-prosessi, jonka kaavio on kuvassa 3.5. Tässä mallissa ilmastusallas ja denitrifikaatio ovat toisessa järjestyksessä. Tästä on hyötynä se, että ilmastusaltaassa syntynyt nitraatti palautetaan veden kierrossa denitrifikaatioaltaaseen, jolloin prosessiin ei tarvitse lisätä ulkopuolista orgaanista ainetta, koska tämä saadaan suoraan tulevasta jätevedestä. Lisäksi ilmastusta ei tarvitse käyttää niin paljoa, koska orgaanisen aineen hajoituksessa on käytössä nitraattiin sidottu happi. Prosessin happamuus pysyy myös tasaisempana kuin ND-prosessissa. DN-prosessi onkin yleisesti käytössä typeä poistavissa aktiivilietelaitoksilla. (Suomen Ympäristökeskus 2010)



Kuva 3.5. DN-prosessi. (Suomen Ympäristökeskus 2010)

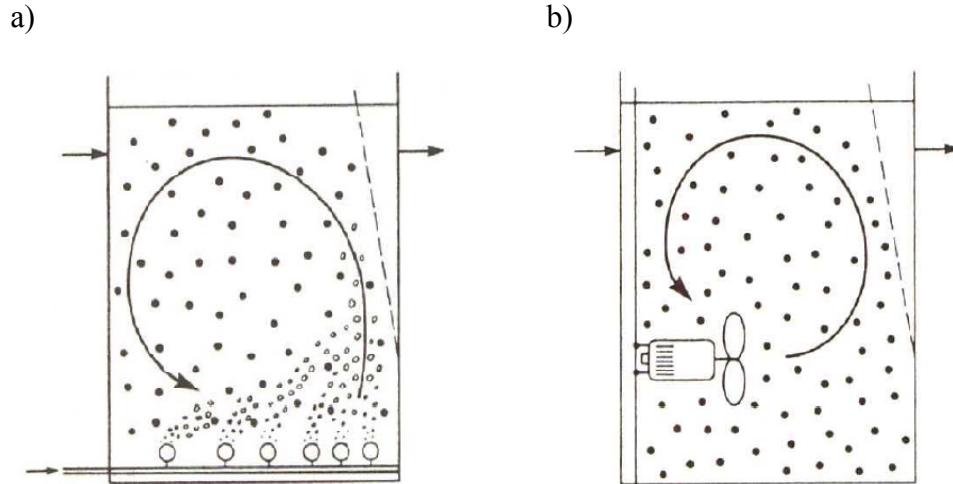
3.1.4 Liikkuva kantoaine biofilmireaktori (MBBR)

Liikkuvaa kantoaine biofilmireaktoria alettiin kehittää Norjassa 1980-luvulla, koska kahdeksan Euroopan valtiota hyväksyi sopimuksen, jolla pyritään vähentämään typpipäästöjä Pohjanmereen. Ensimmäinen MBBR teknologian mukainen reaktori saatiin Norjan Lardnaliin vuonna 1990. Tämän jälkeen reaktorit valtasivat merkittävässä määrin Euroopan markkinat, jonka seurauksena erilaisia MBBR reaktoreita on kehitetty jo yli 300. Pääosa näistä reaktoreista on kehitettyä Euroopassa ja hyvin pieni osa Yhdysvalloissa.

Norjassa kehitettyä MBBR reaktoria on käytetty menestyksellisesti meijeriteollisuuden, paperiteollisuuden, kunnallisen sekä perunalastujen valmistuksesta tulevista jätevesistä. Lisäksi muissa pienissä jäteveden puhdistusprosesseissa, joissa käytetään nitrifikaatiota ja denitrifikaatiota. (Weiss et al. 2005)

Viime vuosina kantoainetta sisältävät bioreaktorit ovat yleistyneet suurella vauhdilla. Reaktoreiden sisälle on laitettu vettä kevyempää, yleensä polymeerisiä, pieniä partikkeleita. Näitä partikkeleita kutsutaan kantoaineeksi, koska ne pidetään jatkuvassa liikkeessä ilmastuksen ansiosta. Kantoainepartikkeleiden pääasiallinen tarkoitus on lisätä reaktorissa olevaa pinta-alaa, johon aktiivinen biomassa kasvaa biofilminä. (Welander et al. 1997)



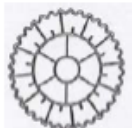

MBBR teknologian perustana on, kaikkien muiden kantoaineprosessien tavoin, tukkeutumaton biofilmireaktori, jossa biofilmi muodostuu kantoainepartikkelin pinnalle. Lisäksi reaktoreilla on hyvin alhainen energiahäviö. Biofilmi kasvaa kantoainepartikkelien pinnalla ja on jatkuvassa liikkeessä reaktorissa. Liikkumisen aiheuttaa aerobisessa reaktorissa ilmastus, jolloin reaktoriin syötetään ilmaa pienistä aukoista, jolloin syntyy kuplia. Anaerobisissa ja anoksisissa reaktoreissa kantoaineen liikkumisen aiheuttaa mekaaninen sekoitin. (Ødegaard et al. 1994) Nämä eri kantoaineen liikkumisen aiheuttavat mekanismit on havainnollistettu kuvassa 3.6.



Kuva 3.6. Kantoaineen liikkumisen aiheuttaja a) aerobisessa ja b) anaerobisessa reaktorissa. (Ødegaard 2005)

Biofilmin kantoaineena voidaan käyttää erikokoisia ja muotoisia partikkeleita. MBBR teknologiassa reaktori voidaan täyttää 70 % kantoaineella, jolloin potentiaalista biofilmin kasvualaa on jopa $500 \text{ m}^2/\text{m}^3$. Biofilmiä muodostuu pääosin kuitenkin sylinterin muotoisen kantoainepartikkelin sisäpuolelle, jolloin sylinterin ulkopuolelle syntyvän biofilmin määrä on vähäistä. Tällöin voidaan määrittää paremmin tehokkaaksi biofilmin kasvualueeksi keskimäärin $350 \text{ m}^2/\text{m}^3$. Tämän vuoksi pinta-aloja ilmoitettaessa on parempi ilmoittaa aina tehokas pinta-ala, jolloin pinta-alaksi ei lasketa partikkelin ulkopintaa. (Ødegaard et al. 1994) Taulukossa on esitetty esimerkkejä kantoainepartikkeleista ja niiden ominaisuuksista.

Taulukko 3.2. Kantoainepartikkelien vertailua. Materiaalina on polyetyleni (tiheys 0,95 g/cm³). (Ødegaard 2005)

Kantoainepartikkeli	K1	K2	K3	Biosiru
Muotoilu				
Halkaisija/pituus [mm]	9/7	15/15	25/12	48/2,2
Biofilmin ominaisala	(m ² /m ³)	(m ² /m ³)	(m ² /m ³)	(m ² /m ³)
- Täysi reaktori	500	350	500	(1200)
- 67 % reaktoritilavuus	335	235	335	-

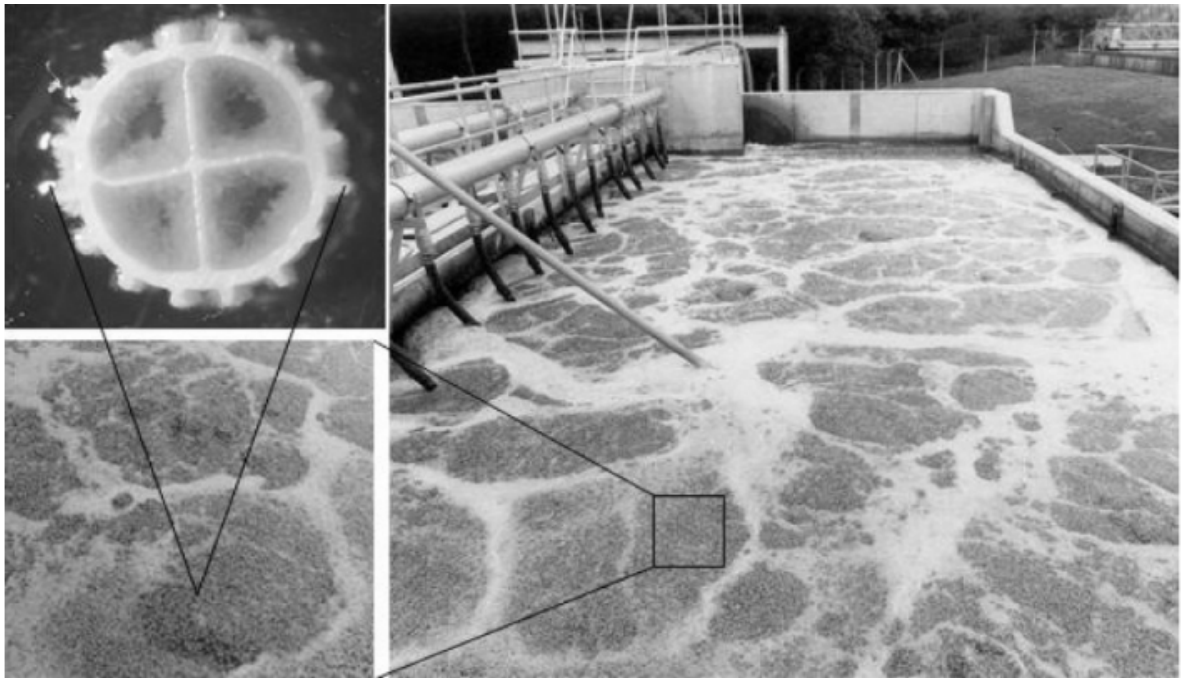
Erilaisia kantoaineita on paljon saatavilla. Niiden ominaispinta-alat vaihtelevat 100 m²/m³ – 5000 m²/m³. Kantoaineen pinta-ala ei kuitenkaan ole ratkaisevin tekijä puhdistustehokkuudessa. Tärkeintä biofilmin kehittämisessä on riittävä hapen ja ravinteiden siirto nesteestä biofilmiin. Tämä mahdollistaa hyvät olosuhteet, että biofilmi voi kasvaa. Muita tärkeitä tekijöitä kantoainepartikkeliä valitessa ovat myös kappaleen avoimuus, virtauksen turbulentsisuus biofilmin pinnalla sekä kantoaineiden täyttömäärä. Tämän johdosta itse kantoaineen ominaispinta-alalla on melko vähäinen vaikutus siihen, kuinka hyvin prosessi toimii. Kappaleen, jolla on suuri pinta-ala, sisusosa voi täytyä lietteellä, jolloin happi ja ravinteet eivät pääse enää kulkeutumaan biofilmin pinnalle. Tämän johdosta kantoainetyypin valintaan vaikuttavat tarvittava happipitoisuus ja energian tarve. (Huhtamäki 2006)

Kantoaineiden valinnassa tärkeitä asioita ovatkin koko, avoimuus ja kestävyys, jotta jokaisesta partikkelista saadaan mahdollisimman suuri hyöty. Kantoaineiden kestävyys on myös hyvä kiinnittää huomiota, koska kantoaineet kuluvat prosessissa. Kantoaineet hankautuvat toisiinsa, altaiden seinämiin ja muihin rakenteisiin. Jotkut kappaleet voivat myös painua kasaan, kun niiden reunalla oleva tukirengas kuluu. Sekoitin saattaa aiheuttaa rikkoutumisia kappaleissa. Rikkoutuneet kantoaineet ja niistä lähteneet palaset voivat tukkia väliseiniä sekä kulkeutua putkistoihin ja pumppuihin.

Erityisesti hyvin pienet kantoaineet voivat tukkeutua, jolloin myös niiden tehokkuus heikkenee. Tukkeutuneita kantoainepartikkeleita voidaan pestä tietyillä pesureilla, mutta se on kesken prosessin melko hankalaa. Kantoaineiden ja rikkoutuneiden palasten

kulkeutuminen estetään verkko- ja siivilärakenteiden avulla. Tämä aiheuttaa myös näille rakenteille vaatimuksia, koska mitä pienempiä kantoainepartikkelit ovat, sitä tiiviimpiä myös verkkorakenteiden täytyy olla. Hyvin tiheät verkkorakenteet voivat puolestaan tukkeutua lietteestä ja pienistä kantoaineen palasista. (Huhtamäki 2006)

Biofilmin muodostumisessa yksi tärkeimmistä tekijöistä on eri ainesosien liikkuminen kantoainepartikkeliin ja sieltä pois. Tehokkaan biofilmin muodostuminen on todella tärkeää, jotta päästään hyviin puhdistustuloksiin. Kaikista ideaalisin biofilmi kantoaineprosessissa on todella ohut ja jakautunut kantoaineen koko pinnalle. Lisäksi reaktoreissa syntynyt pyörteisyys on tärkeää, jota yritetäänkin saada aikaan MBBR teknologialla. Hyvä pyörteisyys auttaa kuljettamaan biofilmin syntymiseen tarvittavat ravintoaineet ja samalla pitää biofilmin ohuena hiertovoiman avulla. Kuvassa 3.7 on havainnollistettu, millaiselta yksi kantoainepartikkeli näyttää, kun se on otettu kantoaineilla toimivasta prosessista. Kantoaineen sisälle näyttää olevan muodostunut biofilmiä, mutta ulkopuolella ei vastaavasti kovinkaan paljoa. Tämä voidaan selittää kulumisella, jonka toisiinsa törmäilevät kantoaineet aiheuttavat reaktorissa. (Ødegaard 2006)



Kuva 3.7. Kantoaineita sisältävä aktiivilietelaitos. Vasemmassa yläreunassa on yksi kantoainepartikkeli, joka on otettu aktiivilietteestä. (Ødegaard 2005)

Kantoainepartikkeleita sisältävillä reaktoreilla päästään todella hyviin biologisiin puhdistustuloksiin. Nämä reaktorit ovatkin kehitelty perinteisestä aktiivilieteprosessista ja leijupetireaktorista. (Chen et al. 2007) Kantoainereaktorit koostuvat aerobisesta ja anaerobisesta reaktorista, jolloin saadaan mahdollisimman puhdas lopputulos. Aerobinen

reaktori on tärkeä osa typen ja orgaanisen aineen poistossa. Hydraulisella viipymällä (HRT) eli ajalla, joka puhdistettavalla vedellä kestää kulkea reaktorin läpi, on merkitystä erityisesti typenpoistossa. Ammoniumtyppi poistuu 97 %, kun aerobisen reaktorin viipymäaika on yli 1,25 päivää. (Chen et al. 2007) Kaatopaikkavedet tulevat Suomen olosuhteissa talviaikaan hyvin matalissa lämpötiloissa. Lämpötila ja viipymä vaikuttavat suoraan nitrifikaatioasteeseen, jolloin riittävällä viipymäajalla voidaan saavuttaa hyvä puhdistustulos. Lämpötilassa 3-5 °C saavutettiin yli 90 % nitrifikaatioaste, kun viipymä oli 40 h. Tutkimuksen mukaan 10 °C lämpötilassa puolestaan viipymäksi riittää 18-22 h, jolloin päästään hyviin puhdistustuloksiin. Tällöin voidaan todeta, että alhaisissa lämpötiloissa muutaman asteen muutokset vaikuttavat heti viipymäaikaan. Talviaikaan on myös huomioitava, että muodostuvat vedet ovat hyvin kylmiä, sillä niiden lämpötila on alle viisi astetta. Kylmien vesien haitta-ainepitoisuudet ovat puolestaan korkeat. Vastaavasti kesällä vedet ovat lämpöisiä ja niiden haitta-ainepitoisuudet ovat matalia. (Sarivaara 2002)

Nitrifikaation vaikuttavia tärkeitä tekijöitä ovat riittävä hapen saanti, ammoniumtypen määrä täytyy olla yli 3 mg/l ja sopiva lämpötila. Nämä kaikki tekijät täytyy ottaa huomioon, jotta nitrifikaationopeus olisi mahdollisimman korkea. Laskukaavalla 10 voidaan määrittää nitrifikaationopeus:

$$r_N = 213.6 \times (\text{DO} - 1.15) \times 1.047^{(T-20)} \quad (10)$$

missä

r_N = nitrifikaationopeus (mg N/m²)

DO = liuenneen hapen määrä (mg/l)

T = lämpötila (°C)

(Weiss et al. 2005)

Kantoaineeseen perustuvalla bioreaktorilla on paljon hyödyllisiä ominaisuuksia muihin verrattuna. Reaktorin sisälle kasvavat mikrobit ovat tehokkaita ja vaativat vähemmän tilaa, koska kantoainepartikkeleissa on paljon pinta-alaa, johon ne voivat kasvaa. Reaktorin sisällä on korkea lietepitoisuus, jolloin reaktorista poistuu pienempi määrä lietettä. (Ødegaard et al. 1994) Lietekerrostumalla on pitkä poistuma-aika, jolloin mikrobit kehittyvät hyvin. Jäteveden puhdistukseen käytettyjä eliöitä voidaan jalostaa hyvin helposti. Aerobisissa sekä anoksisissa olosuhteissa elävät mikrobit pystyvät olemaan yhdessä. (Welander et al. 1997) Reaktorit ovat myös pienemmän kokoisia, joten ne vievät vähemmän tilaa kuin muut puhdistusmenetelmät. (Chen et al. 2007) Reaktorissa ei myöskään tarvita lietteen palautusta, koska tarvittavat mikrobit kasvavat kantoaineen pinnalla biofilminä. (Ødegaard et al. 1994)

Kantoainepartikkelin biofilmpuhdistus on hyvä vaihtoehto, kun halutaan poistaa tehokkaasti kaatopaikkojen suotovesistä hiili- ja typpi-yhdisteet (Loukidou & Zouboulis

2000). Myös COD:n poistaminen on hyvin tehokasta (Chen et al. 2007). Perinteinen aktiivilietepuhdistus voi olla hankalaa kaatopaikkaveden suotovesille, mutta nitrifikaatio ja korkea hiilen poistoaste voidaan saavuttaa hyvin kantoaineeseen perustuvalla biofilmireaktorilla. Reaktoreissa voi kuitenkin ilmaantua ongelmia, joista suurin ongelma on lietteen kasaantuminen reaktorin pohjalle. (Loukidou & Zouboulis 2000)

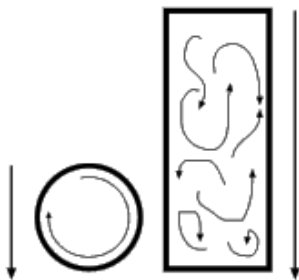
Tyypillinen lietepitoisuus aktiivilieteprosessissa on 2-5 kg kiintoainetta/m³. Tilavuusmittaisella poistuma nopeudella on tutkittu, että MBBR:llä on useita kertoja suuremmat lietepitoisuudet. Tämä johtuu siitä, että prosessin biomassa on paljon elinkykyisempi kuin tavallinen aktiivilieteprosessi. (Ødegaard 2005)

3.1.5 Pyörivä kantoaine biofilmireaktori (RBBR)

Tässä työssä käytetään RBBR teknologialla toimivaa reaktoria, joka on toiminnaltaan lähes sama kuin MBBR, mutta tässä on pyritty parantamaan MBBR teknologiassa esiintyviä puutteita. Reaktorissa on vettä kevyempiä kantoainepartikkeleita, joiden pinnoille biofilmi muodostuu. Ilmaa pumpataan reaktoriin niin, että kantoainepartikkelit pyörivät reaktorissa, jolloin kantoainepartikkelit aktivoituvat joutuessaan kosketuksiin jäteveden kanssa. Kantoainepartikkeleissa voidaan käyttää myös täsmämikrobeja, jolloin halutun haitta-aineen poistoa voidaan nopeuttaa. (Fortune Water 2010)

Perinteisissä liikkuvissa kantoainepartikkelireaktoreissa maksimaalinen täyttöaste kantoaineen tilavuuden ja kokonaistilavuuden välillä jää 40 %, kun vastaavasti pyörivässä kantoainepartikkelireaktorissa täyttöasteeksi saadaan jopa 90 %.

Lieriön mallisessa reaktorissa kantoainepartikkelit eivät liikkuessaan törmäile toisiinsa vaan ne ovat pyörivässä liikkeessä. Tällöin energiaa ei mene hukkaan, kun ylimääräistä liikkumista ei tapahdu. Lisäksi säiliön ei tarvitse nostaa pyörimistehoa kovinkaan korkealle, jolloin energiaa säästyy. Pyörivä kantoainepartikkeli reaktori käyttää jopa 90 % vähemmän energiaa kuin normaali kuution mallinen, johtuen juuri tasaisesta partikkeleiden liikkeestä. (Clewer 2010) Kantoainepartikkeleiden aiheuttamaa liikkumista on havainnoitu kuvassa 3.9.

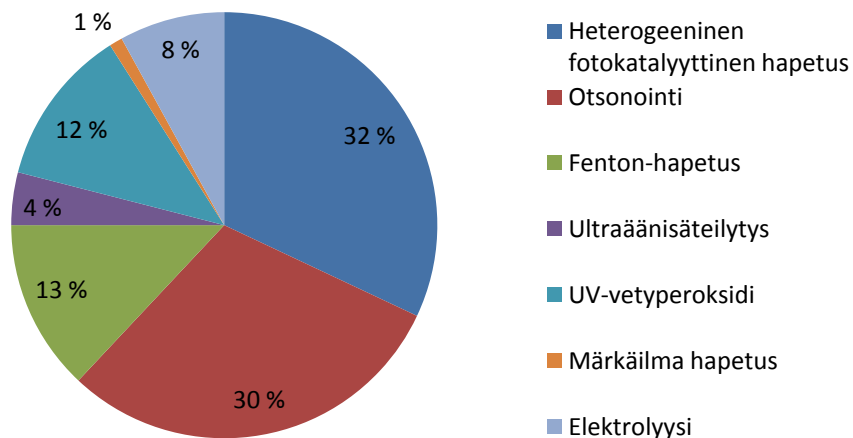


Kuva 3.9. Kantoainepartikkeleiden virtaussuunnat reaktorin sisällä. (Clewer 2010)

Perinteisissä kantoainepartikkelireaktoreissa happi syötetään suoraan ylöspäin, jolloin se myös poistuu hyvin nopeasti prosessista. Tässä RBBR teknologiassa happikuplat joutuvat kosketuksiin kantoaineen kanssa välittömästi ja jatkaa matkaa reaktorin sisällä. Kuplat voidaan havaita kulkevan reaktorin pinnalla, jolloin ne kulkeutuvat myöskin reaktorin keskelle. Tällöin saadaan myös paremmat BOD:n poistumat. Reaktorin kantoainepartikkelit pyörivät syötetyn ilman avulla, joka myöskin lisää energian säästöä (Clewer 2010)

3.2 Lääkeaineiden biohajoavuuden lisääminen

Lääkeaineiden molekyylirakenne ei ole kovinkaan biohajoava, joten rakenteen hajottamiseen tarvitaan hyvin tehokkaita hajotusmenetelmiä. Yleisesti käytetty menetelmä on otsonointi, mutta myös muita hapetusmenetelmiä voidaan käyttää. Kemialliseen hapetukseen perustuvia muitakin menetelmiä on olemassa kuin otsonointi, jotka ovat myös tehokkaita myrkyllisten ja biohajoamattomien yhdisteiden hajotuksessa. Otsonointi on kuitenkin suosituin menetelmä, koska se on hyvin tehokas, edullinen ja helppo toteuttaa. (Klavarioti et al. 2008) Erilaisia hapetustekniikoita, joita käytetään lääkeaineiden hajotuksessa, on esitetty kuvassa 3.10.



Kuva 3.10. Erilaisten hapetustekniikoiden käyttö lääkeaineiden hajotuksessa. (Klavarioti et al. 2008)

Otsonointi muuttaa vaikeasti käsiteltävien molekyylien rakennetta niin, että niistä tulee helpommin käsiteltäviä biologisessa prosessissa. Tämä on seurasta siitä, että biohajoavuus lisääntyy, kun suurien orgaanisten yhdisteiden molekyylipainot saadaan tuhottua otsonoinnin avulla. (Imai et al. 1998) Otsonoinnilla pystytään tehokkaasti

pienentämään COD arvoja, mikä puolestaan tekee aineesta biohajoavamman biologisissa prosesseissa. (Bila et al. 2005)

Lääkeaineet eivät hajoa tavallisessa biologisessa jäteveden puhdistamossa, joten ne tarvitsevat esikäsittelyn yleensä ennen kuin menevät puhdistamoon. Tällöin puhdistamon puhdistusaikaa voidaan vähentää ja prosessin tehokkuus lisääntyy. (Imai et al. 1998)

3.2.1 Yleistä otsonoinnista

Otsoni (O_3) on epästabiili kaasu, joka koostuu kolmesta happiatomista. Otsonia syntyy luonnossa salamoinnin ja auringon ultraviolettisäteilyn vaikutuksesta. Otsonia voidaan valmistaa myös otsonigeneraattoreilla, joiden toiminta perustuu sähköpurkaukseen tai UV-säteilyyn. Kaksiatominen happi muutetaan otsonoinnissa trimolekulaariseksi muodoksi, otsoniksi. Otsoni on tunnetuista hapettajista voimakkaimpia, sillä se on jopa 1300 kertaa voimakkaampi kuin yleisesti käytetty kloori. Otsoni reagoikin hyvin helposti pienhiukkasten, bakteerien, hajumolekyylien ja kemikaalien kanssa. Näiden välisissä reaktioissa syntyy pieniä määriä hiilidioksidia, hapetta ja harmittomia muita yhdisteitä. (EPA 1986)

Otsoni liukenee melko niukasti veteen, joka johtuu kaasun heikosta siirtymisestä nestefaasiin. Otsonin liukenemiseen vaikuttavat sekoitustapa ja otsonin kuplien koko. Otsoni saadaan liukenemaan paremmin veteen, kun aineiden välistä rajapintaa lisätään. Rajapintaa voidaan lisätä pienentämällä veteen tulevan otsonikaasun kuplien kokoa. Otsonikaasun kuplien lisääntyessä, lisääntyy samalla kuplien pinta-ala, joka on kosketuksissa veteen. Tällöin kaasulla on paremmat edellytykset liueta veteen. (Shin et al. 1999)

Otsonin kulkeutuessa veteen, tulee siitä hyvin epästabiili, jolloin se hajoaa hyvin nopeasti kompleksisiksi reaktioiden sarjaksi. Otsonin liukeneminen veteen saa aikaan taulukon 3.3 mukaiset reaktiot yhtälöissä 11-16 ja reaktion nopeusvakiot.

Taulukko 3.3 Otsonin reaktiot veteen liuetessa yhtälöissä ja reaktioiden nopeusvakiot (Langlais et al.1991, Pontius 1990)

reaktio	nopeusvakio k
$OH^- + O_3 \rightarrow HO_2 + O_2^-$ (11)	$70 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
$HO_2 \leftrightarrow H^+ + O_2^-$ (12)	$k_a = 10^{-4,8} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
$O_2^- + O_3 \rightarrow O_2 + O_3^-$ (13)	$1,6 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
$O_3^- + H^+ \rightarrow HO_3$ (14)	$k_+ = 5,2 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, $k_- = 2,3 \times 10^2 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
$HO_3 \rightarrow O_2 + OH$ (15)	$1,4 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
$O_3 + OH \rightarrow HO_2 + O_2$ (16)	$2,0 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$

OH-radikaalit ovat tehokkaimpia kemiallisia hapettia, joiden avulla orgaaniset yhdisteet voidaan hajottaa. Niiden nopeusvakiot ovat todella korkeat ($k \sim 10^6 - 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$), jonka vuoksi reaktiot ovat todella nopeita. Jotkut reaktiot tapahtuvat aina, kun OH-radikaali törmää hajotettavaan molekyyliin. Tämä epäsuora reaktiomekanismi on paljon tehokkaampi tapa hapettaa orgaaninen aines vedessä kun suora reaktio molekylaarisen otsonin kanssa. (Langlais et al. 1991)

Otsonointia käytetään teollisuudessa syntyvien jätevesin puhdistamisessa, koska se on voimakas kemiallinen hapetin. Otsonoinnin jälkeiset tuotteet ovat yleisesti vähemmän kompleksisia, muodostavat pienempiä molekyylejä ja ovat biohajoavammassa muodossa kuin ennen otsonointia. (Imai et al. 1998)

Otsoni siirtyy puhdistettavaan veteen, jolloin se ensimmäiseksi pyrkii löytämään kohteen, jonka kanssa reagoida. Otsoni reagoi hyvin nopeasti jo heti ensimmäisen törmäävänsä aineen kanssa. Tehokas reagointiaika otsonin ja yhdisteen välillä voi olla alle minuutin, mutta yleensä vaikutusaika on 10-15 minuuttia. Tehokkain otsonin puhdistava vaikutus hajoitettavan aineen kanssa saadaan, kun huolehditaan otsonin tehokkaasta siirtymisestä aineeseen, hyvästä sekoituksesta ja riittävän pitkästi vaikutusajasta aineen kanssa. (EPA 1986)

4 Kokeellisen tutkimuksen toteutus

4.1 Bioreaktorit

4.1.1 Tutkittavat kaatopaikkavedet

Työssä tutkitaan Kuusamon kaatopaikan kaatopaikkavesiä, joille myös reaktori on suunniteltu. Kuusamon kaukaisen sijainnin vuoksi, reaktoriin haettiin tarvittavat kaatopaikkavedet Tampereen Tarastejärven kaatopaikalta. Pyrimme ottamaan samanlaista vettä kuin mitä Kuusamon kaatopaikalta tuleva vesi on. Suurin erikoisuus Kuusamon kaatopaikkavesissä on suuri biohajoavuus.

Tarastejärven kaatopaikkavedet ovat otettu jätetäytöstä suotautuvien kaatopaikkavesien kokoamakaivosta, josta ne johdetaan jätevedenpuhdistamolle. Kuvassa 4.1 otetaan kaatopaikkavettä kokoamakaivosta. Kaatopaikkavedet haettiin aina noin kuukauden tarvetta varten ja ne säilytettiin kylmähuoneessa +4 °C lämpötilassa suljetuissa kanistereissa.



Kuva 4.1. Tarastejärven kaatopaikalta haettua kaatopaikkavettä.

4.1.2 Kaatopaikkavesien esikokeet

Ongelmaa yritettiin alkaa ratkaisemaan otsonoinnin avulla, jolloin vedestä saataisiin biohajoavampaa. Otsonoinnissa käytettiin yhden litran näytepulloa ja virtaama pidettiin 1 l/min. Otsonointiin käytetty aika pyrittiin määrittämään erilaisilla pitoisuuksilla suhteessa COD mg:a kohti. Tässä työssä 16 minuutin aikaan päästiin, kun aluksi katsottiin sopivaksi määräksi 0,05 mgO₃/ mgCOD. Tällöin tämän kaatopaikkaveden COD pitoisuus on 480 mg/l, joten otsonoinnin tuottovirtaaman ollessa 1 l/min, saadaan käytetty 16 minuutin otsonointiaika. Tämän jälkeen pyrittiin hieman nostamaan otsonointiaikoja, jotta löydetäisiin sopiva aika. Tämän jälkeen käytettiin myös 0,2 mgO₃/ mgCOD ja 0,5 mgO₃/ mgCOD. Näillä pitoisuuksilla päästään aikoihin 64 ja 160 minuuttia. Taulukkoon 4.1 on koottu eri otsonointi kerroilla käytetty aika ja otsonointimäärät.

Otsonointi-kerta	Aika [min]	Otsoniannos [mg/l]
virtaama 1 l/min		
1.	16	24
2.	64	96
3.	160	240

Taulukko 4.1. Otsoniannos ja aika eri otsonointikerroilla, kun otsonin tuotanto on 1,5 mgO₃/l.

Biohajoavuus todettiin otsonoiduista näytteistä määrittämällä BOD₇-analyysit. Näytteissä käytettiin nitrifioivien mikrobien (ymppi) lähteenä Tampereen Viinikanlahden jätevedenpuhdistamolta haettua aktiivilietettä. Ymppiä lisättiin näytteisiin 2 ml.

4.1.3 Tutkittava reaktori laboratoriossa

Tutkittava reaktori on laboratoriossa oleva pilotmalli, joka on tarkoitus saada toimimaan ja puhdistamaan kaatopaikkavedet halutulla tavalla. Rakenne on malliltaan pyörivä kantoaine biofilmireaktori eli toimii RBBR teknologialla. Reaktorin on valmistanut Clewer Clean water. Reaktorit ovat täynnä muovisia kantoainepartikkeleita, joihin biofilmi alkaa kasvaa.

Reaktorin aerobinen vaihe sisältää kaksi reaktoria, jotka ovat laitettu sarjaan. Tämä aerobinen vaihe on toiminnassa aluksi, kun reaktori käynnistetään. Myöhemmin lisätään vielä yksi reaktori sarjaan, jolloin saadaan anaerobinen vaihe. Vedet pumpataan pumpulla, joka on Cole-Parmer Instrument Companyn Masterflex malli 77201-60, jossa letkukoko on 14.

Reaktorin kantoaineet pyritään pitämään jatkuvassa liikkeessä ilmastuksen avulla. Reaktoreiden sisällä olevia kantoaineita on kuvassa 4.2. Ilmaa syötetään reaktoriin

alaosasta, joka on koko reaktorin pituudelta täynnä aukkoja, josta ilma pääsee tasaisesti levittymään reaktoriin kuplien avulla. Tämä mahdollistaa myös sen, että kantoaineet ovat jatkuvassa liikkeessä ja pyörivät ilmastuksen ansiosta. Myös hapen kulkeutuminen kaikkialle reaktoriin on tasaista. Ilmastukseen tarvittava ilma otetaan ilmantulo pisteistä vetokaapeista ja johdetaan reaktoriin letkujen avulla. Ilmastusta pystyy säätämään halutulle nopeudelle. Lopulta puhdistettu kaatopaikkavesi tulee ulos reaktorista, mikä johdetaan toisen reaktorin yläpäästä letkun avulla astiaan.



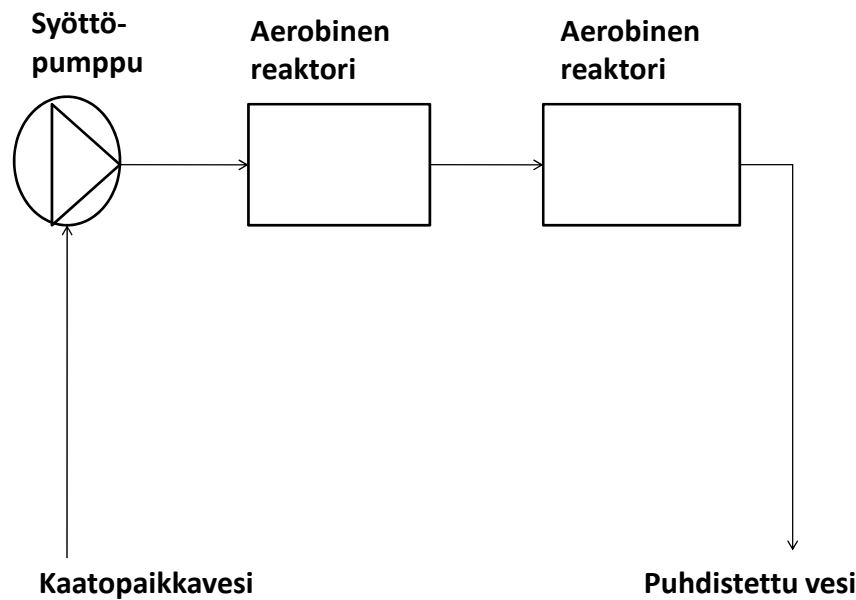
Kuva 4.2. Reaktorin sisällä olevia kantoainepartikkeleita lähikuvassa.

Prosessiin lisätään kolmas reaktori, kun aerobinen vaihe on saatu kunnolla toimimaan. Koko prosessissa on tällöin kolme reaktoria laitettuna sarjaan. Reaktorit ovat sarjassa niin, että ensimmäisenä on anaerobinen reaktori ja sen jälkeen tulevat kaksi aerobista reaktoria. Lopullisen puhdistuksen tapahduttua anaerobisessa vaiheessa täytyy puhdistettua vettä palauttaa takaisin reaktorin alkuun. Takaisin kierrättäminen tapahtuu laboratoriossa tekemällä vesistä sekoitus, jolloin reaktoreista läpitullut vesi siirretään käsin takaisin reaktorin alkuun. Uusi kaatopaikkavesi lisätään joka päivä astiaan, josta se pumpataan reaktoriin. Viikonloppua varten laitetaan vettä niin paljon, että sitä on riittävästi.

4.1.4 Aerobinen vaihe

Reaktorin käynnistysvaiheessa reaktorit täytettiin Kuusamon kaatopaikan tulevalla suotovedellä, mutta reaktoriin alettiin syöttää Tarastejärven kaatopaikalta haettua suotovettä.

Reaktori käynnistettiin 28.7.2010, jolloin aerobiset reaktorit laitettiin sarjaan. Tässä vaiheessa reaktorissa oli ainoastaan käytössä aerobinen vaihe. Prosessin aerobisen vaiheen kaavio on esitetty kuvassa 4.3. Yhden reaktorin vesitilavuus on noin 3 litraa, kun sisällä on kantoainepartikkelit. Virtaama on 1,5 ml/min, jolloin viipymä yhdessä reaktorissa on 2,8 vuorokautta.



Kuva 4.3. Prosessin aerobisen vaiheen kaaviokuva.

Reaktorin annettiin käydä yksi vuorokausi, jolloin sen toimintaa voitiin tarkkailla. Tämän jälkeen reaktoriin lisättiin (29.7.2010) 100 ml Viinikanlahden jätevedenpuhdistamon aktiivilietettä, jolla pyrittiin nopeuttamaan nitrifikaation käynnistymistä. Alussa suurin ongelma oli vaahto, joka nousi reaktorin päällä olevista putkista, jolloin niitä täytyi pidentää. Ilmastusta oli myös pienennettävä tämän takia, koska vaahto roiskui ympäriinsä. Ilmastus pidetään kuitenkin sellaisena, että kantoainepartikkelit juuri ja juuri pyörivät reaktorin sisällä. Partikkeleiden liikkuminen on kuitenkin melko hidasta.

Viinikanlahden jätevedenpuhdistamon aktiivilietettä lisättiin uudelleen muutaman tunnin päästä (100 ml) sekä seuraavana päivänä uudelleen (200 ml). Tällä pyrittiin siihen, että nitrifioivat bakteerit jäisivät paremmin reaktoriin ja alkaisivat nopeammin lisääntyä.

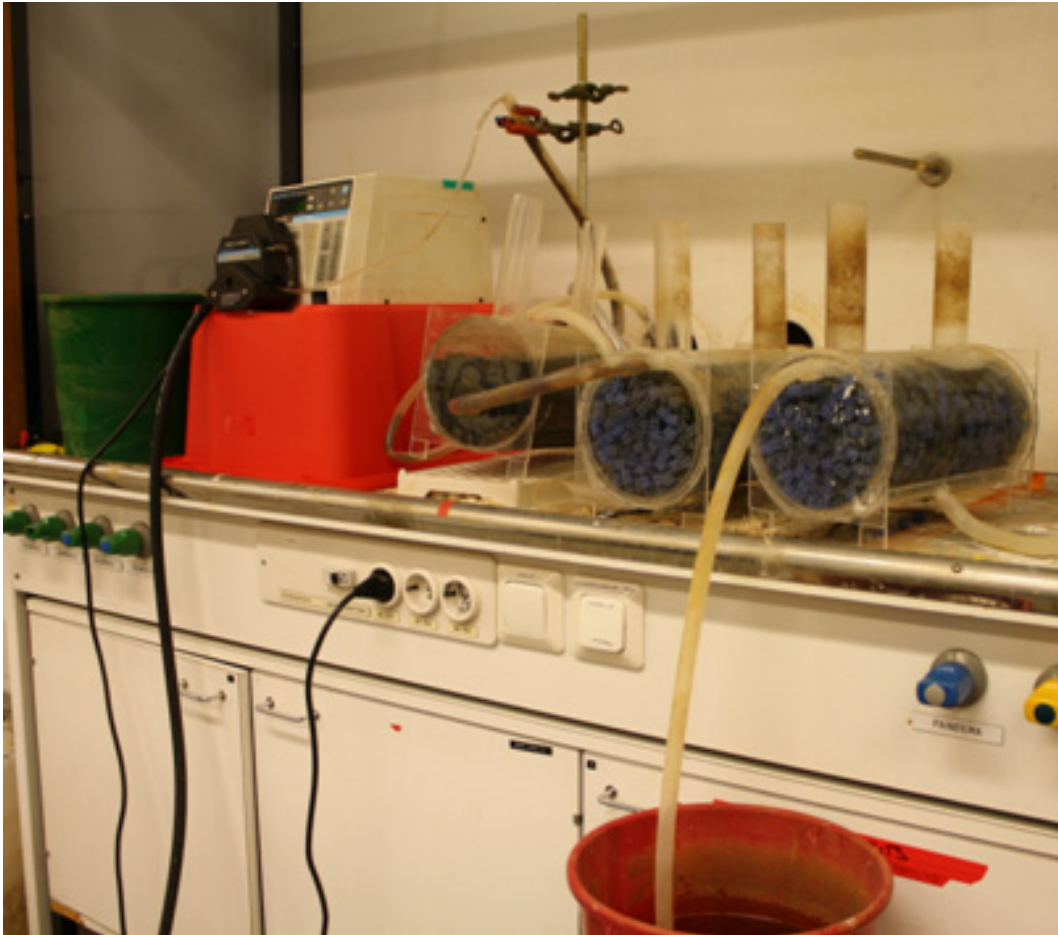
Yhteensä jätevedenpuhdistamon aktiivilietettä lisättiin 400 ml. Lietepitoisuus aktiivilietteellä on 6,4 g MLSS/l ja SV_{30} arvo on 160 (ml/l). Tällöin lieteindeksiksi saadaan $SVI = 160/6,4 = 25$.

Reaktorin teho alkoi hiipua 6.8.2010 otetuissa DOC-näytteissä, kunnes 10.8 DOC:in poisto oli todella vähäistä. Tämän jälkeen 11.8 reaktoriin lisättiin kahteen kertaan 100 ml Viinikanlahden aktiivilietettä, jotta reaktori taas alkaisi toimii. Reaktorista tullut lähtevä vesi myös alkoi muuttua paljon ruskeammaksi kuin mitä se aiemmin oli, kun reaktori hieman puhdisti vettä. Tämän jälkeen reaktoriin syötettiin kolmena päivänä peräkkäin ymppiä. Yhteensä sitä kului prosessiin 0,5 litraa. Näiden ymppilisäysten jälkeen reaktorin aerobinen vaihe alkoi toimia halutulla tavalla.

Nitrifioivien mikrobien kasvua pyrittiin nopeuttamaan palauttamalla puhdistetun veden mukana kertyvää lietettä. Lietettä palautettiin 17.8 alkaen. Tällöin lähtevästä vedestä laskeutetaan liete ja kaadetaan takaisin reaktorin alkuun. Tällä haluttiin nopeuttaa reaktoreissa kasvavien mikrobien määrää. Lietteiden laskeutus tapahtui pienessä astiassa ja liete kaadettiin käsin takaisin reaktoriin.

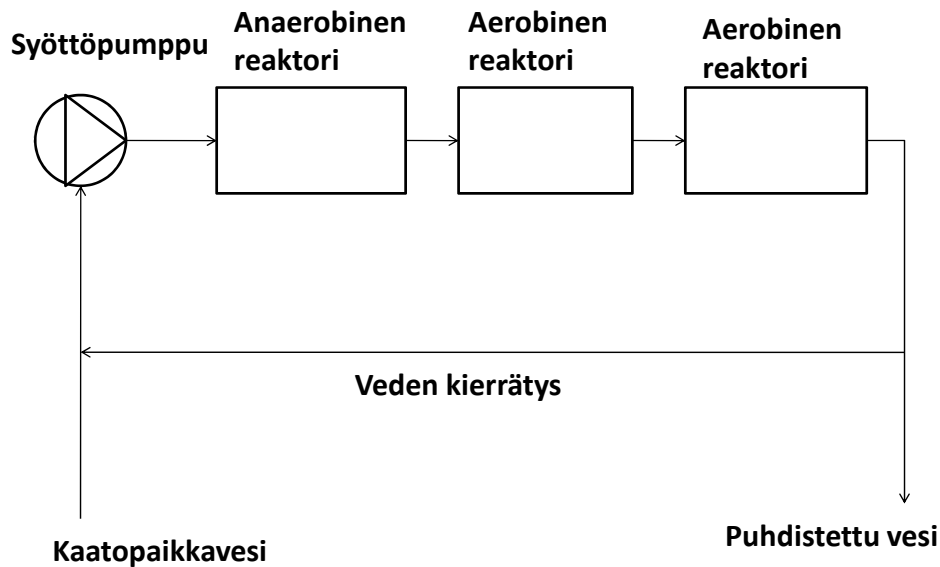
4.1.5 Anaerobisen reaktorin lisäys

Anaerobinen reaktori lisättiin aerobisten reaktoreiden kanssa sarjaan. Tämän tarkoituksena on poistaa typpi kokonaisuudessaan sekä vähentää selvästi myös muita haitallisia pitoisuuksia. Aerobinen vaihe saatiin toimimaan kohtuudella, joten anaerobinen reaktori voitiin lisätä. Nyt reaktori on lopullisessa muodossaan. Anaerobisen reaktorin käynnistäminen vaatii taas käynnistysvaiheen ennen kuin se saadaan kunnolla toimimaan. Kuvassa 4.4 koko prosessi on näkyvissä laboratoriossa.



Kuva 4.4. Koko puhdistusprosessi laboratoriossa.

Anaerobinen reaktori liitettiin sarjaan 6.9. muiden reaktoreiden kanssa. Tällöin ensimmäisessä vaiheessa on anaerobinen reaktori ja tämän jälkeen tulee kaksi aerobista reaktoria. Puhdistusprosessin toiminta kokonaisuudessaan on esitetty kuvassa 4.5.



Kuva 4.5. Puhdistusprosessin toiminta kokonaisuudessaan.

Reaktorin alkuun täytyi palauttaa jo reaktoreiden läpi kulkeutunutta lähtevää vettä, koska nitrifioivat mikrobit täytyi saada prosessin alkuun, jotta denitrifioivat mikrobit pystyivät hyödyntämään niitä. Puhdistetun veden kierrätys reaktorin alkuun tehtiin käsin eli joka aamu tehtiin samanlaisella suhteella oleva vesi reaktorin alkuun. Kierrätettävän ja tulevan veden suhde on 2:1, jolloin 1 osa tulee puhdistamattomasta kaatopaikkavetästä ja kaksi osaa puhdistettua kaatopaikkavettä. Viikonlopuksi jouduttiin tekemään hieman vahvempi suhde puhdistamattoman kaatopaikkaveden osalta, koska puhdistettua vettä ei reaktorista tullut riittävästi, jotta voitaisiin valmistaa niin suuri annos kuin olisi tarpeellista.

Aerobisista reaktoreista otettiin lisäksi pois kantoaineita, koska ne eivät pyörineet kunnolla enää reaktoreissa. Yhteensä molemmista reaktoreista poistettiin noin 20 % kantoainepartikkeleita. Kantoaineiden poistaminen osoittautui hyväksi ratkaisuksi, koska tämän jälkeen kantoaineet pyörivät paremmin reaktorissa. Ilmastusta voi pitää myös paljon kovemmalla teholla ilman, että vaahtoa nousee reaktoreista ulos.

Puhdistettavan veden viipymää nostettiin. Uusi viipymä koko prosessissa oli 1,5 vuorokautta. Nyt koko prosessiin lisättiin yksi uusi reaktori, joten syöttönopeutta piti nostaa, että haluttu viipymä pysyi samassa. Vettä syötettiin reaktoreihin 4 ml/min, joka tarkoittaa noin 1,6 vuorokauden viipymää koko prosessissa.

Anaerobisessa reaktorissa ei ole erillistä sekoitusta vaan sekoitus tehdään kerran tai kaksi kertaa viikossa pyörittämällä ilmastuksen avulla anaerobisen reaktorin kantoaineita

niin, että ne ovat hyvin sekoittuneet. Ilmastukseen jouduttiin ottamaan ilma toiseen aerobiseen reaktoriin menevästä ilmanahasta.

Anaerobisen reaktorin lisäykseen jälkeen alkoi koko prosessin puhdistustehokkuus pienetä. Tähän yritettiin avuksi hakea aktiivilietettä Viinikanlahden jätevedenpuhdistamolta, mutta se ei vaikuttanut. Tämän jälkeen viipymä pienettiin samaan kuin mitä se oli pelkässä aerobisessa osiossa, koska pienemmällä viipymällä reaktori kuitenkin toimi aiemmin hyvin.

Reaktorin toimivuutta seurataan TOC:in avulla, jolloin pystytään seuraamaan kuinka hyvin mikrobit toimivat. Tämän lisäksi tehdään myös välillä muita kokeita, jotta voidaan varmistaa puhdistustulos.

Jälkimmäisen ilmastusreaktorin ilmareiät olivat menneet tukkoon 18.10. Reaktori jouduttiin tyhjentämään kokonaan kantoaineista. Tukkoon menneet reiät täytyi aukaista käyttämällä noin 10 % NaOH-liosta. Reikiä ei voinut muuten puhdistaa, koska reaktoriin ei voitu laittaa mitään puhdistusharjaa, koska sisälle menevät aukot ovat niin pieniä. Ainut vaihtoehto oli siis puhdistaa kemiallisesti. Tämä kuitenkin auttoi melko nopeasti. Puhdistuksen aikana reaktorissa olevat kantoaineet säilytettiin kaatopaikkavedessä, jossa oli pieni ilmastus koko ajan. Puhdistustoiminta kesti kokonaisuudessaan muutaman tunnin, jonka jälkeen reaktori saatiin käynnistettyä normaaliin toimintaan uudestaan. Molempien reaktoreiden ilma-aukot tukkeutuivat kuitenkin reaktorin käynnissä oloajan loppuun asti muutaman kerran viikossa. Tämä aiheutti ongelmia reaktorin toiminnassa ja se näkyikin TOC-tuloksissa.

Reaktorien ilmastus laitettiin aina päälle jo valmiiksi ennen kuin reaktorit täytettiin uudelleen. Tällä toiminnalla haluttiin estää kaatopaikkaveden kiintoainehiukkasten pääsyn ilmarestä ilmastusaukon sisälle.

Anaerobisen reaktorin sekoitus alettiin tämän tukkeutumisten jälkeen tehdä käsin, jolloin reaktoreita heiluteltiin käsin voimakkaasti. Reaktoreita heiluteltiin niin kauan, että kaikki kantoaineet olivat varmasti sekoittuneet reaktorissa. Tämä käsin sekoitus täytyi ottaa toimintaan sen takia, kun ilmastus jouduttiin ottamaan aluksi toisesta reaktorista, jolloin aerobisen reaktorin ilmastusreiät saattoivat mennä tukkoon, kun kiintoainepartikkelit tunkeutuivat reaktorin ilmastustilaan. Tämä ei kuitenkaan ollut pääasiallinen syy miksi reaktorien ilmastus meni tukkoon, koska myös toinen reaktori meni tukkoon vaikka ilmastus oli koko ajan päällä. Lisäksi molemmat reaktorit menivät tukkoon siitä huolimatta, että molempien reaktoreiden ilmastus oli jatkuvasti päällä.

4.2 Lääkeaineanalyysit

4.2.1 Lääkeaineiden hajoittaminen otsonoinnilla

Lääkeaineet hajoitetaan otsonoinnin avulla, jolloin niiden biohajoavuutta voidaan tutkia. Lääkeaineesta valmistetaan melko vahva liuos, jonka konsentraatio on noin 50 mg/l. Lääkeaine liuotetaan MilliQ-veteen, joka on valmiiksi suodatettua. Otsonointi varten tarvitaan yksi litra valmista liuosta. Samalla valmistetaan myös suurempi määrä liuosta, jotta biohajoavuuden seuraamista varten tehtävät analyysit voitiin tehdä samasta näytteestä.

Lääkeaineen hajoaminen todettiin HPLC-analyysillä. Liuoksen konsentraation hajoamista seurattiin otsonoinnin aikaan, jolloin näytteitä otettiin seuraavien otsonoinnin aloittamisesta kuluneen ajan kohdalla: 0, 2, 4, 6, 8, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 60, 75, 90 minuuttia. Ensimmäisen lääkeaineen kohdalla, joka oli amodiaquine, näytteiden ottaminen lopetettiin jo 60 minuutin kohdalla, mutta lääkeainetta oli vielä jäänyt jäljelle, niin loppuissa lääkeaineissa pidennettiin vielä otsonointiaikaa.

Otsonoinnin aika näytepullon jälkeen oli vielä pesupullo, joka sisälsi KI-liuosta. Pesupullo vaihdettiin aika ajoin, jotta saatiin määritettyä otsoninmäärä, joka ei kulunut lääkeaineen hajoituksessa.

4.2.2 Lääkeaineiden biohajoavuuden määrittäminen

Biohajoavuuden määrittelyksessä käytettiin seuraavia analyysejä: BOD₇ ja TOC. Analyysit tehtiin kaikista eri lääkeaineista. Biohajoavuuden vertailussa näytteet otettiin ennen otsonointia tehdyistä liuoksista (kohdalla 0 minuuttia) sekä otsonoidusta näytteestä, jota oli otsonoitu koko aika (60 tai 90 minuuttia).

BOD₇ analyysien teossa käytettiin nitrifioivien mikrobien (ympäri) lähteenä Tampereen Viinikanlahden jätevedenpuhdistamon aktiivilietettä.

4.3 Kokeissa käytetyt analyysimenetelmät

4.3.1 High-performance liquid chromatography (HPLC)

Lääkeaineiden pitoisuuksien määrittämiseen käytettiin HPLC-laitteistoa, jolloin pystyttiin määrittämään lääkeaineiden hajoaminen otsonoinnin vaikutuksesta. Tunnetusta pitoisuudesta määritettiin vertailuliuokset, jolloin saatiin kalibraatiosuora.

Määrittelyksessä käytettiin Hewlett Packardin HP-1100 nestekromatografia, jossa oli kiinitetty Phenomenex Gemini-NX C18 110A (5µm) kolonni. Detektointiin käytettiin UV-diodirivi- sekä fluoresenssidetektoria. UV-detektorissa tarkimmat tulokset saatiin määritettyä aallonpituuden olleessa 210 nm. Analyysissä käytettiin kahta eluenttia: 0,02 M

kaliumvetyfosfaattiliuosta (KH_2PO_4), jonka pH säädettiin H_3PO_4 avulla ja asetonitriliä. Ennen pH:n säätä liuos suodatettiin $0,45\ \mu\text{m}$ membraanisuodattimen (Schleicher & Schuell) läpi imulaitteistolla. Eluentin virtausnopeus oli $1,5\ \text{ml/min}$.

4.3.2 Otsonointi

Otsonointia tuotetaan synteettisestä ilmasta, jossa ilma muutetaan otsonigeneraattorin avulla otsoniksi (O_3). Otsonigeneraattorista tuotettu otsoni kulkeutuu virtamittarin läpi, jolloin voidaan säätää haluttu virtaama. Tässä työssä käytettiin aina virtaamaa $1\ \text{l/min}$. Ennen kuin otsoni tulee näytteeseen, kulkeutuu se lasisen suodatinkiven läpi, jolloin otsoni tulee kuplimalla näytteeseen. Näytepullon lisäksi viimeiseksi laitetaan pesupullo, johon ylimääräinen otsoni pääsee kulkeutumaan. Näin voidaan myös määrittää tarkka otsonimäärä, joka näytteeseen kuluu. Pesupullon valmistetaan KI-puskuriliuosta, joka sisältää $20\ \text{g/l}$ kaliumjodidia (KI), $7,3\ \text{g/l}$ natriumvetyfosfaattia ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ja $3,5\ \text{g/l}$ kaliumfosfaattia (KH_2PO_4).

Otsonin tuotannon määrittäminen perustuu standardiin CEN/TR 14740 (vahvistettu 2004). Ennen näytteen otsonointia täytyy määrittää otsonintuotanto. Lisäksi otsonituotanto tarkistetaan aina näytteiden välissä. Aluksi mitataan $200\ \text{ml}$ KI-puskuriliuosta, kiinnitetään pullo generaattoriin. Liuosta kuplitetaan tasan $10\ \text{minuuttia}$ virtaaman ollessa $1\ \text{l/min}$. Pullo otetaan pois ja lisätään $6\ \text{ml}$ $4,5\ \text{M}$ rikkihappoa. Tämän jälkeen liuos titrataan $0,1\ \text{M}$ natriumtiosulfaatilla ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) vaalean keltaiseksi, lisätään muutama tippa tärkkelystä ja titrataan kirkkaaksi. Tämän jälkeen voidaan laskea kaasun otsonipitoisuus kaavalla 17:

$$\text{Kaasun otsonipitoisuus} = \frac{1}{2} \times C_{thio} \times \frac{V_{thio}}{V_{ilma}} \times 48\ \text{g/mol O}_3 \quad (17)$$

Samalla kaasun otsonipitoisuuden laskukaavalla 17 lasketaan myös näytteiden otsonoinnissa kulkeutuneen otsonin määrä pesupullossa.

4.3.3 Biokemiallinen hapenkulutus (BOD_7)

Biokemiallinen hapenkulutuksen määrittäminen perustuu standardiin SFS 5508 (vahvistettu 1991). Määrittäminen tehdään OxiTop-mittausjärjestelmällä, jolloin menetelmä ei ole standardin mukainen.

BOD :n mittaus suoritetaan OxiTop- mittausjärjestelmällä, jossa pullon painetta mitataan puolen tunnin välein. Pulloihin laitettava näytemäärä riippuu oletetusta BOD :n arvosta. Tässä työssä käytettiin yleensä määrittäystä alueella $0\text{--}400\ \text{mg/l}$. Tällöin näytettä laitettiin pulloihin $164\ \text{ml}$. Muodostuva hiilidioksidi imeytyy natriumhydroksidi pellettiin, jolloin paine laskee hapen kuluessa. Kaksi NaOH-pellettiä laitetaan pullon suuhun kumiseen tulppaan. Pullot laitetaan seitsemäksi päiväksi WTW TS606/3-i jääkaappiin,

jossa pullot laitetaan magneettisekoittimen päälle. Jokaisessa pullossa täytyy olla myös pieni magneettisauva. Jääkaapin lämpötila pidettiin koko ajan vakiona 20 °C:ssa. Mittalaite laskee kuluneen hapen määrän muutoksen, ajan suhteen.

Näytteessä oleva ammoniakki hapettuu myös orgaanisen aineen lisäksi nitrifioivien bakteerien vaikutuksesta, jolloin hapenkulutus lisääntyy. Tämä pystytään estämään lisäämällä näytteeseen kolme tippaa allyylitioureaa (ATU). Näytteiden annetaan olla pulloissa 7 päivää, jonka jälkeen tulokset luetaan.

4.3.4 Kemiallinen hapenkulutus (COD_{Cr})

Määrittys tehdään standardin SFS 5504 mukaisesti (vahvistettu vuonna 1988). Määrittys tehdään suljetulla putkimenetelmällä. Orgaaninen aines hapetetaan dikromaatilla.

4.3.5 Liuenneen orgaanisen aineen määrä (DOC)

Näytteet suodatetaan 0,45 µm suodattimen läpi. Mittaus tapahtuu kokonaisorgaanisen aineen määrittäyksessä käytettävällä Shimadzun TOC-5000 laitteistolla.

4.3.6 Sameus

Määrittys tehdään HACH 2100A turpideettimittarilla, jossa näyte laitetaan näyteputkeen ja valitaan sopiva määrittäysalue, joka kertoo sameuden.

4.3.7 Ammoniumtypen määrittäys

Määrittäys perustuu veden ammoniumtypen standardiin SFS 3032 (vahvistettu 1978). Standardia on hieman sovellettu, koska määrittäys tehdään Tecator-tislauslaitteistolla. Tässä työssä käytetään 50 ml:n näytemäärää. Tislauslaitteiston putkiin lisätään 5 ml boraattipuskuriliuosta, jonka jälkeen tislataan viiden minuutin ajan Tecatorilla erlenmeyeriin, jossa on 50 ml boorihappoliuosta ja muutama tippa seosindikaattoria. Näytteet titrataan 0,005 M rikkihapolla värinmuutokseen vihreästä vaaleanpunaiseen. Ammoniumtypen määrä saadaan selville seuraavan laskukaavan 18 avulla:

$$\frac{(A-B) \times 28 \times 1000}{V} \quad (18)$$

missä

A-B = rikkihapon kulutus näytteessä – rikkihapon kulutus 0-näytteessä (ml)

C = rikkihapon konsentraatio (mol/l)

V = näytemäärä (ml)

4.3.8 Kokonaistypen määrittäminen

Määrittäminen perustuu jäteveden epäorgaanisen ja orgaanisen typen standardiin SFS 5505 (vahvistettu 1988). Määrittäminen tehdään Tecator-tislauslaitteiston avulla, jolloin standardia on hieman sovellettu.

Kokonaistypen määrittäminen koostuu kahdesta osasta poltosta ja tislauksesta ja titrauksesta. Näytteet valmistellaan mittaamalla 50 ml (tässä työssä) näytettä polttoputkiin. Näytteeseen lisätään 10 ml väkevää rikkihappoa, Kuparisulfaattia ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) jauhetta ja Devardin seosta lusikan kärkeä. Tämän jälkeen näytteiden annetaan olla vetokaapissa ainakin 30 minuuttia, jolloin vetykaasua ei enää muodostu. Sitten putkia poltetaan tunnin ajan noin 200 °C asteessa, jonka jälkeen lisätään lämpöä 400 °C asteeseen ja annetaan olla toinen tunti. Polttoputket ovat koko ajan kytkettyinä imuun lasitulppien avulla. Imu ei saa loppuvaiheessa olla kova, ettei tapahdu typpihäviötä. Putkien annetaan polton jälkeen jäähtyä ennen tislausvaihetta. Polton jälkeen näytteiden pitäisi olla vaalean harmaita, jos ne ovat muun värisiä, polttoaikaa voidaan pidentää.

Tämän jälkeen tislauksen tapahtuu vastaavalla tavalla kuin ammoniumtypissä. Ainoastaan erlenmeyeriin lisätään 25 ml boorihappoliuosta. Lisäksi ennen tislauksen laitteella saadaan automaattisesti annosteltua polttoputkiin 40 ml NaOH (30 % liuos) liuosta. Laskut suoritetaan ammoniumtypin kohdalla olevalla laskukaavalla.

4.3.9 Fosforin määrittäminen

Kokonaisfosforin määrittäminen tapahtuu standardin SF 3026 mukaisesti (vahvistettu 1986). Näytteet tehdään suodattamattomista näytteistä, koska kiintoaineen määrä on vähäinen. Lisäksi näytteitä ei ole kestävä, koska näytteet otetaan määrittämiseen suoraan reaktoriin menevästä ja puhdistetusta vedestä.

4.3.10 pH

Mittaus suoritetaan Orion 290A mallisella pH-mittarilla. Laite kalibroidaan ensin, jotta tulokset ovat luotettavia.

4.3.11 Kiintoainepitoisuus, MLSS

Määrittäminen perustuu standardiin SFS-EN 872 (vahvistettu 1996).

Kiintoainepitoisuus on reaktorissa olevan orgaanisen ja epäorgaanisen kiintoaineen määrä tietyssä tilavuudessa.

Punnitaan kuivattu lasikuitusuodatin, jonka jälkeen reaktorista otetaan lietettä (10ml) ja huuhdellaan se suodattimen läpi imusuodatuksella. Tämän jälkeen laitetaan märkä suodatin kuivumaan alumiinikipossa 105 °C noin tunnin ajaksi. Kuivatuksen jälkeen suodatin punnitaan taas. Kiintoainepitoisuus lasketaan seuraavan kaavan 19 avulla:

$$MLSS = \frac{m(ss) - m(0)}{V} \quad (19)$$

missä,

m(ss) = kuivatetun suodattimen massa

m(0) = puhtaan suodattimen massa

V= näyte tilavuus

5 Tutkimustulokset ja tulosten tarkastelu

5.1 Kaatopaikkavedet

5.1.1 Tutkittavien kaatopaikkavesien koostumus

Kuusamon ja Tampereen Tarastejärven kaatopaikkavesille tehtiin erilaisia määrytyksiä, jotta saatiin selville kuinka paljon vesien koostumus poikkeaa toisistaan. Taulukkoon 5.1 on koottu kaatopaikkavesien tärkeimpien parametrien pitoisuudet.

Taulukko 5.1. Kuusamon ja Tarastejärven kaatopaikkavesien eri parametrien pitoisuudet. Muissa yksiköinä mg/l, mutta ei pH:ssa ja BOD/COD suhteessa.

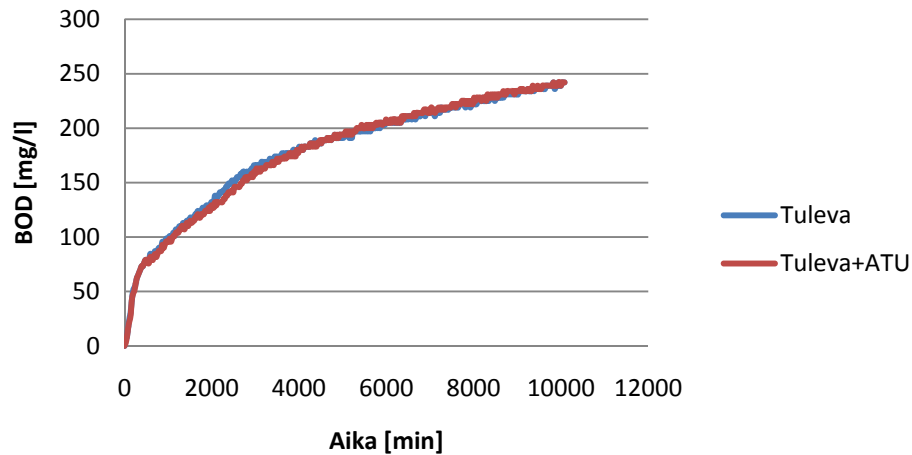
	Kuusamo	Tarastejärvi
DOC	153	410
COD	483	476
NH ₄ -N	84	188
BOD	338	118
Fosfori	3,5	4,8
Rauta	3,4	-
pH	7	8
BOD/COD	0,7	0,25

5.1.2 Esikokeiden tulokset

Otsonoinnilla pyrittiin saamaan kaatopaikkavesi biohajoavammaksi, mutta Kuusamon kaatopaikkavesi oli jo valmiiksi niin biohajoavaa, että otsonointi pienensikin biohajoavuutta. Biohajoavuus olisi auttanut nitrifioivien mikrobien syntymistä, jolloin niillä olisi ollut orgaanista ainesta helpommin saatavilla. Otsonin määrä otsonoinnin aikana oli 1,55 mg/l.

Otsonoinnin jälkeen määritettiin biologinen hapenkulutus ajanfunktiona. Biologinen hapenkulutus määritettiin myös ATU:n kanssa, jotta voitiin vertailla mahdollisten nitrifioivien mikrobien kehittymistä. Kuvassa 5.1 on Kuusamon kaatopaikkaveden alkuperäisen veden biologinen hapenkulutus.

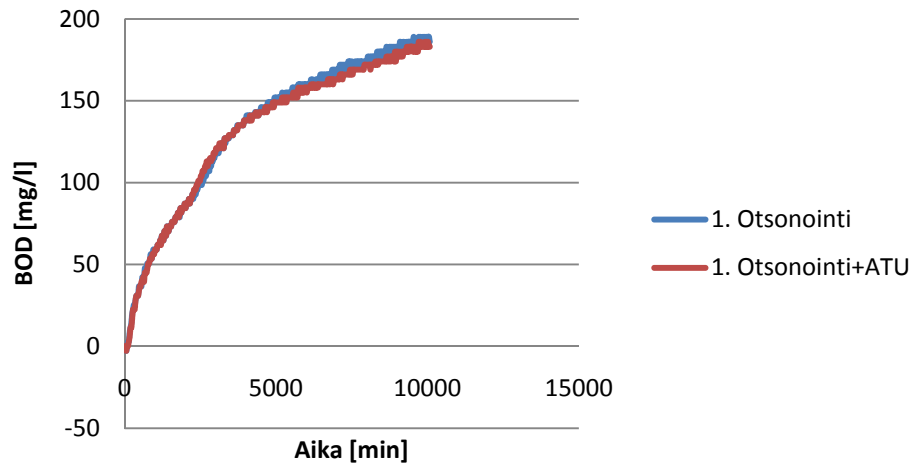
Käsitlemättän kaatopaikkavesi



Kuva 5.1. Käsitlemättömän Kuusamon kaatopaikkaveden biologinen hapenkulutus ajanfunktiona ennen otsonointia.

Kuvassa 5.2 on 1. otsonoinnin jälkeinen kaatopaikkavesi, jossa annos oli 0,2 mgO₃/mgDOC. Vertaamalla käsitlemättömään veteen voidaan todeta, että biologinen hapenkulutus on pienentynyt. Tämä johtuu siitä, että otsonointi on alkanut hajoittamaan orgaanista ainetta mitä vedessä on. Otsonia käyttämällä ei saada enempää biohajoavampaa, koska vedessä ei ole biohajoamatonta ainesta, joita otsoni voisi hajoittaa. Käsitlemättömään veteen verrattaessa biologinen hapenkulutus pieneni noin 20 %.

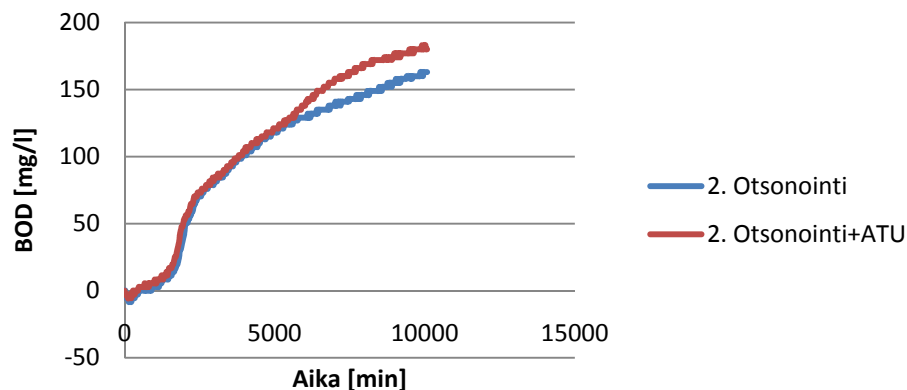
1. Otsonoinnin jälkeinen kaatopaikkavesi



Kuva 5.2. Kuusamon kaatopaikkaveden biologinen hapenkulutus 1. otsonoinnin jälkeen, jossa annos oli 0,2 mgO₃/mgDOC.

Kuvassa 5.3 on 2. otsonoinnin jälkeinen kaatopaikkavesi, jossa annos oli 0,6 mgO₃/mgDOC. Vertaamalla tätä edellä oleviin kuvaajiin, voidaan todeta, että biologinen hapenkulutus pysyi melko samanlaisena kuin 1.otsonointikerralla, joten annoksen lisääminen ei muuttanut biohajoavuutta.

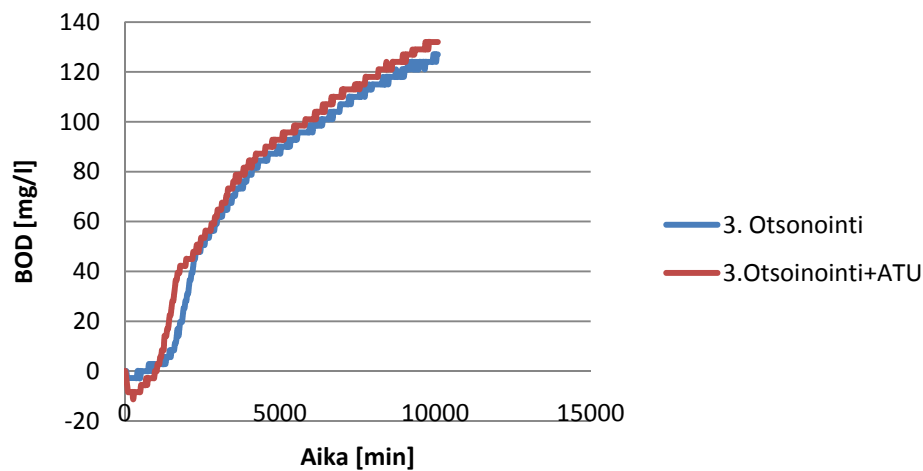
2. Otsonoinnin jälkeinen kaatopaikkavesi



Kuva 5.3. Kuusamon kaatopaikkaveden biologinen hapenkulutus 2. otsonoinnin jälkeen, jossa annos oli 0,6 mgO₃/mgDOC.

Kuvassa 5.4 on 3. otsonointikerran jälkeinen kaatopaikkavesi, jossa annos oli 1,6 mgO₃/mgDOC. Tästä huomataan, että biologinen hapenkulutus on jo taas selvästi pienempi kuin edellisissä kuvaajissa, joten otsonointiannoksen lisääminen vaikutti selvästi biohajoavuuden pienemiseen. Näin ollen voidaan todeta otsonoinnin olevan huono vaihtoehto biohajoavuuden lisäämiseksi, koska näin ei tällä vedellä tapahdu. Kaatopaikkaveden biologinen hapenkulutus pieneni noin puoleen alkuperäiseen veteen verrattuna.

3. Otsonoinnin jälkeinen kaatopaikkavesi



Kuva 5.4. Kuusamon kaatopaikkaveden biologinen hapenkulutus 3. otsonoinnin jälkeen, jossa annos oli 1,6 mgO₃/mgDOC.

5.1.3 Aerobisen bioreaktorivaiheen tulokset

Kaksi reaktori kytkettiin sarjaan, jotta saataisiin nitrifioivat mikrobit kasvamaan ja muodostamaan biofilmi kantoaineiden pinnalle. Reaktoreiden happipitoisuudeksi mitattiin 8 mg/l, joka on riittävän korkea. Happipitoisuudella haluttiin varmistaa, että reaktorissa on riittävästi happea saatavilla.

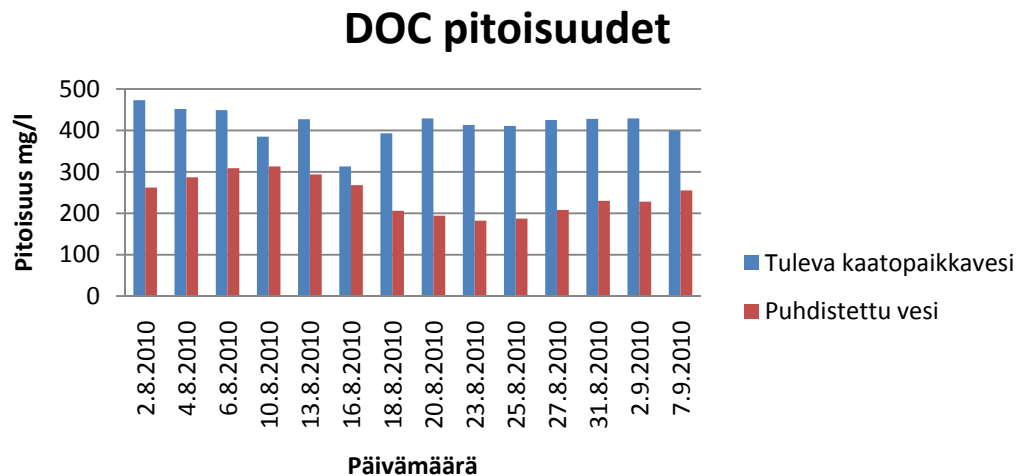
Reaktoreiden sisältä seurattiin lietteen määrää, joka on ilmoitettu kiintoainepitoisuutena taulukossa 5.2. Lietettä muodostui melko vähän, joka oli jo silmin nähtävissä. Reaktoreissa ei ollut juurikaan nähtävillä kunnon lietettä vaan ainoastaan veden väri saattoi olla välillä hieman tummempaa.

Taulukko 5.2. Reaktorista mitattu kiintoainepitoisuus.

	MLSS [g/l]
6.8.2010	0,13
26.8.2010	0,23

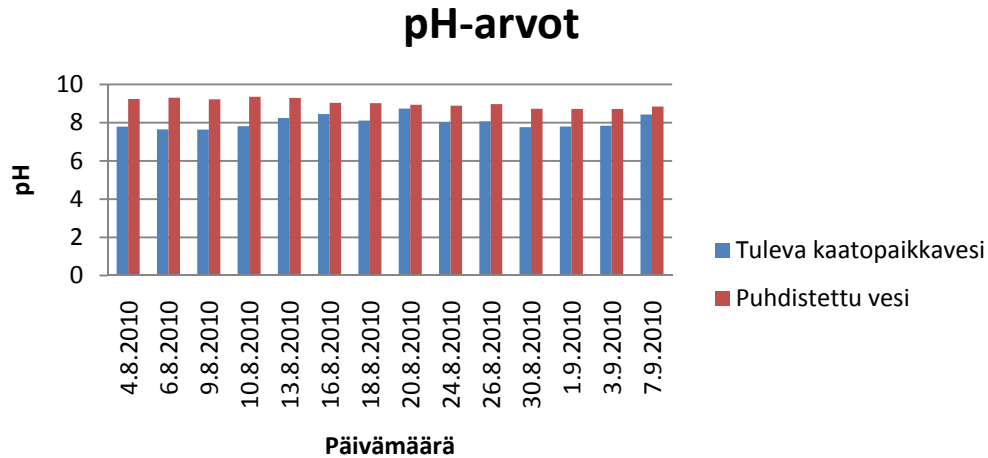
Reaktoreiden toimintaa seurattiin pääosin liuenneen orgaanisen aineen määrällä (DOC). Tällä menetelmällä voitiin nopeasti ja helposti seurata kulutetun orgaanisen aineen määrää. Tulokset ovat esitetty kuvassa 5.5, josta voi myös nähdä puhdistusprosessiin tulevan ja lähtevän veden pitoisuudet.

DOC tuloksista voidaan nähdä, että reaktorin käynnistysvaiheessa päästiin jo melko hyviin tuloksiin, kunnes 16.8 puhdistustulos oli jo melko heikko. Tämän jälkeen reaktoriin lisättiin jätevedenpuhdistamon aktiivilietettä, joka puolestaan nopeutti taas reaktorin toimimisen normaaliksi. Orgaanisen aineen poistossa päästiin haluttuun noin 50 % poistumaan ennen kuin prosessiin liitettiin anaerobinen reaktori.



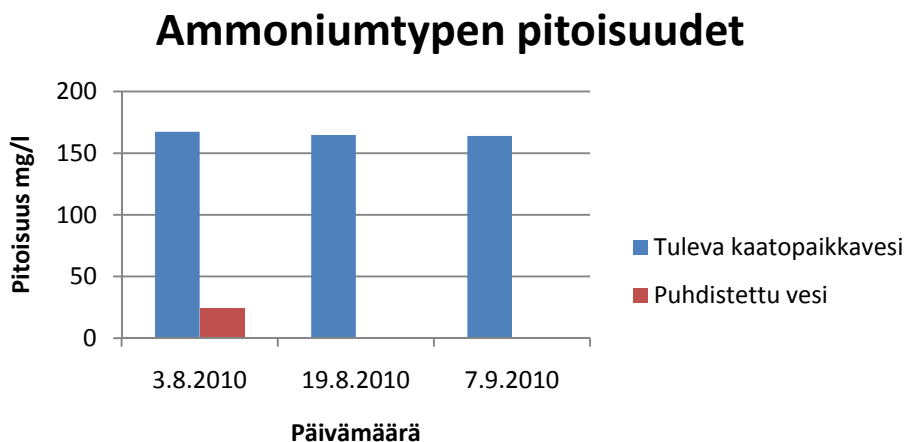
Kuva 5.5. Liuenneen orgaanisen aineen pitoisuudet tulevassa kaatopaikkavedessä ja puhdistetussa vedessä.

Nitrifioivat mikrobit tarvitsevat kasvaakseen hyvin optimaaliset olosuhteet, jolloin pyrittiin seuraamaan myös pH:n kehitystä jatkuvasti. Tulokset pH:sta ovat kuvassa 5.6. Puhdistetun veden pH-arvot olivatkin aluksi liian korkealla, mutta reaktorin alkaessa paremmin toimimaan alkoivat myös pH-arvot hieman laskea. Nitrifikaation toimiessa pH-arvojen kuuluukin laskea, koska nitrifikaatio kuluttaa alkaliteettia. Myös tulevan kaatopaikkaveden pH-arvot alkoivat vähän laskea, mikä osaltaan selittää puhdistetun veden pH-arvojen laskun.



Kuva 5.6. Taulukosta näkee reaktoriin tulevan kaatopaikkaveden ja reaktorissa puhdistetun kaatopaikkaveden pH-arvot.

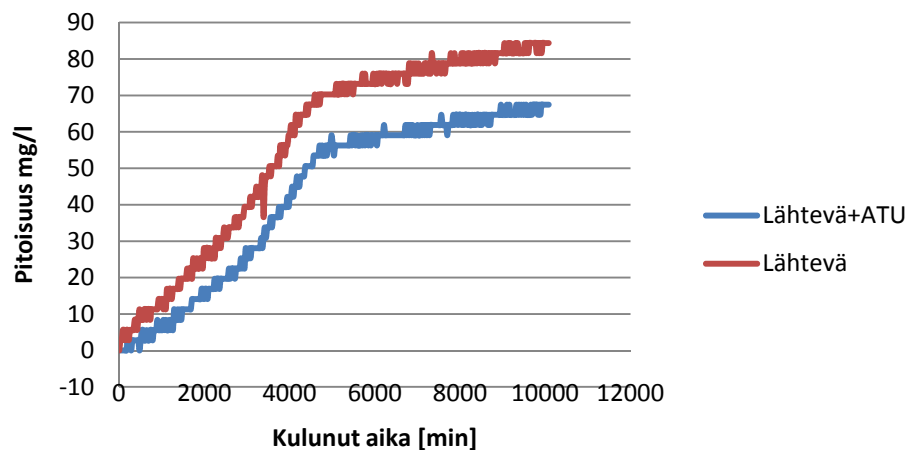
Orgaanisen aineen määrän laskiessa lähtevästä vedestä voitiin päätellä, että nitrifioivat mikrobit ovat alkaneet kasvamaan. Tämän jälkeen alettiin seurata myös ammoniumtypen pitoisuuksia, jotka ovat nähtävissä kuvassa 5.7. Kokonaistypen määrittelyllä vahvistettiin, että suurin osa ammoniumtypestä on muuttanut muotonsa nitraatiksi eikä ole vain haihtunut ilmaan. Kokonaistyyppi on tarkoitus saada katoamaan vasta anaerobisessa vaiheessa, jolloin denitrifioivat mikrobit muuttavat nitraatin typpikaasuksi.



Kuva 5.7. Ammoniumtypen pitoisuudet reaktoriin tulevassa kaatopaikkavedessä ja siitä lähtevässä puhdistetussa vedessä.

Biologisen hapenkulutuksen mittauksen yhteydessä saadaan tietoa nitrifioivien mikrobien olemassaolosta sekä ammoniumtypen poistumisesta. Ammoniumtypen määrittämisen yhteydessä näiden mikrobien olemassa olo voidaankin jo todeta, koska ammoniumtyppi on muuttunut kokonaan nitraatiksi tai nitraateiksi ilman, että kokonaistyyppi olisi poistunut. Kuvassa 5.8 näkyy vielä kuitenkin reaktorista lähtevän eli puhdistetun veden biologinen hapenkulutus seitsemän päivän aikana. Samaan kuvaajaan on lisätty lähtevän veden biologinen hapenkulutus, mihin on lisättyä ATU:a. Kuvaajasta näkee selvästi eron näiden kahden määrittämisen välillä. ATU:n avulla saadaan poistettua nitrifioivien mikrobien kuluttama happi, joten kuvaajasta voidaan todeta, että niitä on kertynyt prosessiin. Ero kuitenkin näiden määrittämisen välillä on melko pieni verrattuna siihen, että kaikki ammoniumtyppi on saatu hävitettyä vedestä. Ammoniumtypen määrä vedessä on kuitenkin melko suuri, joten myös nitrifioivien mikrobien määrän olisi pitänyt olla suurempi. Yksi vaihtoehto on kuitenkin, että nitrifioivia mikrobeja ei ole kovinkaan paljoa, mutta ammoniumtyppi on hapettunut hyvän ilmastuksen avulla.

Puhdistetun veden BOD



Kuva 5.8. Kuvaajassa näkyy reaktorista lähtevän puhdistetun veden biologinen hapenkulutus.

Taulukkoon 5.3 on koottu reaktorin tärkeimmät parametrit aerobisen reaktorin tulevasta ja lähtevästä vedestä. Lisäksi taulukosta näkee näiden parametrien puhdistumisasteen eli reduktion.

Taulukko 5.3. Eri parametrien pitoisuudet yksikössä mg/l sekä niiden reduktiot.

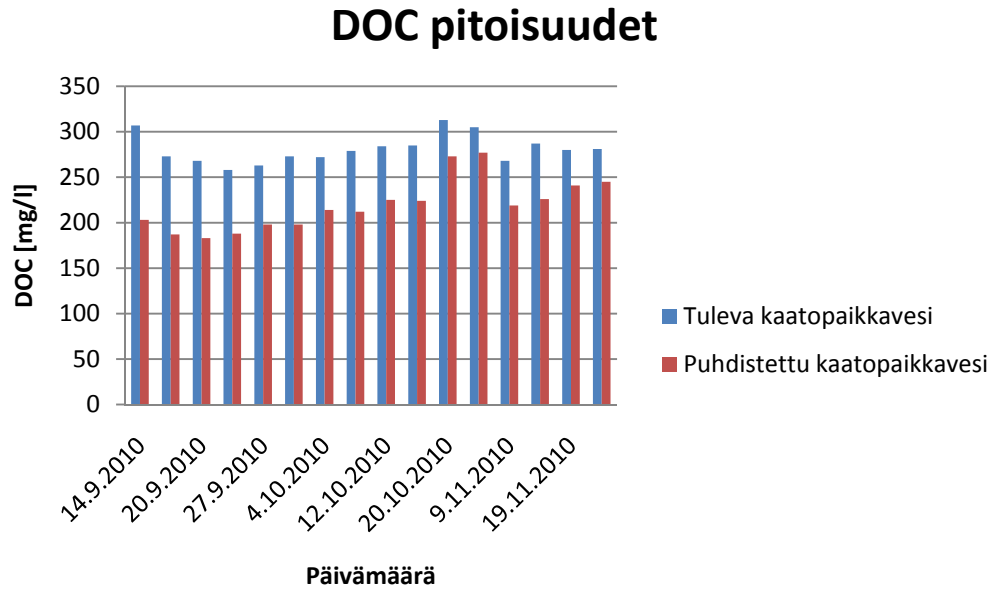
	DOC	BOD	COD	Kok- N	NH4-N	P
Tuleva	410	118	476	188	165	4,8
Lähtevä	187	84,4	381	146	0	4,5
Reduktio	54 %	28 %	20 %	20 %	100 %	6 %

Kokonaisuudessaan prosessin pelkän aerobisen osan voidaan todeta toimivan suhteellisen hyvin. Kaikki poistumat lukuun ottamatta fosforia ovat melko hyviä jo tässä vaiheessa. Kokonaistypen poistuman ei pitäisi tässä vaiheessa olla kovin suuri, koska kokonaistyyppi poistuu vasta anaerobisessa vaiheessa. Lisäksi ammoniumtypen muuttuminen kokonaan haluttuun muotoon on todella hyvä, jolloin tiedetään, että aerobiset reaktorit toimivat hyvin. Muiden parametrien reduktioiden pitäisi myös anaerobisen vaiheen lisäyksen jälkeen nousta.

5.1.4 Reaktoreiden toiminta kokonaisuudessaan

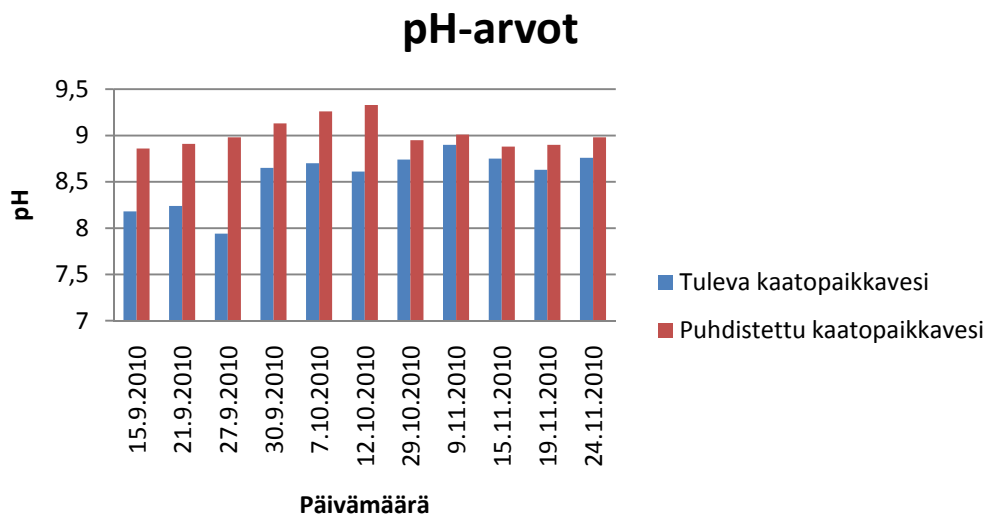
Puhdistusprosessi laitettiin toimimaan kokonaisuudessaan, jolloin aerobisten reaktoreiden eteen lisättiin anaerobinen reaktori. Puhdistusprosessi toimii siis DN-prosessin tavoin, jolloin denitrifikaatio tapahtuu prosessin alussa ja nitrifikaatio vasta sen jälkeen. Näytteiden otossa pidettiin pieni tauko, koska reaktoreiden annettiin käynnistyä rauhassa noin viikon verran.

Reaktoreiden toimintaa pyrittiin pelkän aerobisen vaiheen tavoin seurata pääsääntöisesti nopealla ja helpolla DOC-pitoisuuden mittaamisella. Kuvasta 5.9 nähdään reaktoriin tulevan ja puhdistetun kaatopaikkaveden pitoisuudet, joita voidaan verrata. Huomataan, että DOC-pitoisuudet ovat pienentyneet aluksi enemmän kuin mitä loppua kohti on poistunut. Tämä puhdistustuloksen heikkeneminen voidaan selittää reaktoreiden tukkeutumisella ja sen aiheuttaman toiminnan heikkenemisellä. DOC-pitoisuuksien reduktio on ollut melko alhainen jo ennen kuin reaktorit menivät tukkoon. Reaktorithan menivät ensimmäisen kerran tukkoon 18.10, joka huomataan heti 20.10 otetussa näytteessä. Tämän jälkeen ei päästy enää yhtä hyviin puhdistustuloksiin kuin ennen tukkeutumista.



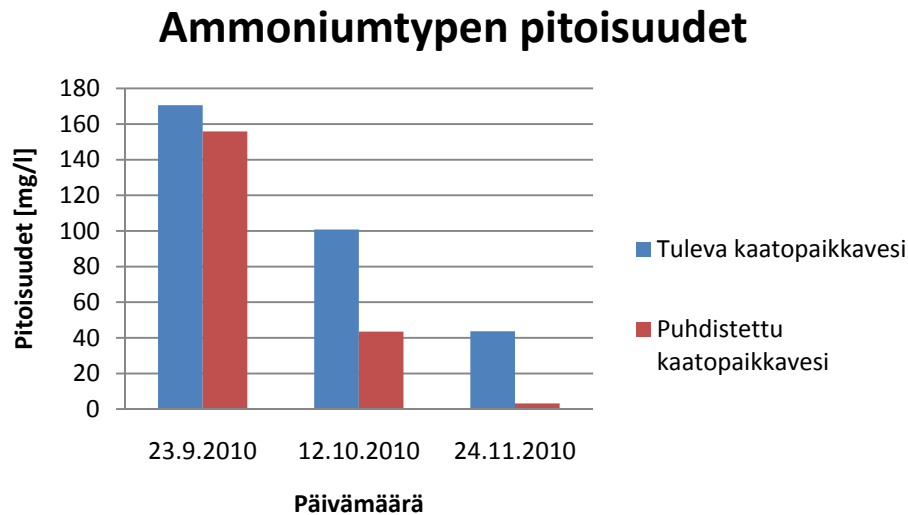
Kuva 5.9. Liuenneen orgaanisen aineen pitoisuudet reaktoriin tulevassa ja puhdistetussa kaatopaikkavedessä.

DOC-pitoisuuksien rinnalla tarkasteltiin myös pH-arvojen kehittymistä kuvassa 5.10. Kuten aerobisessa vaiheessa, myös tässä huomataan, että puhdistetun veden pH-arvot ovat suuremmat kuin mitä reaktoriin tulevalla kaatopaikkavedellä. Tämä ero on suurin juuri reaktoreiden alkuvaiheessa, mutta ero tasoittuu loppua kohti. Nitrifikaation toimiessa pH-arvojen kuuluisikin laskea, joten pH-arvojen eron pienetessä voidaan todeta, että nitrifikaatio alkaa paremmin toimia reaktoreiden ollessa toiminnassa pidempään.



Kuva 5.10. pH-arvot reaktoriin tulevassa ja puhdistetussa kaatopaikkavedessä.

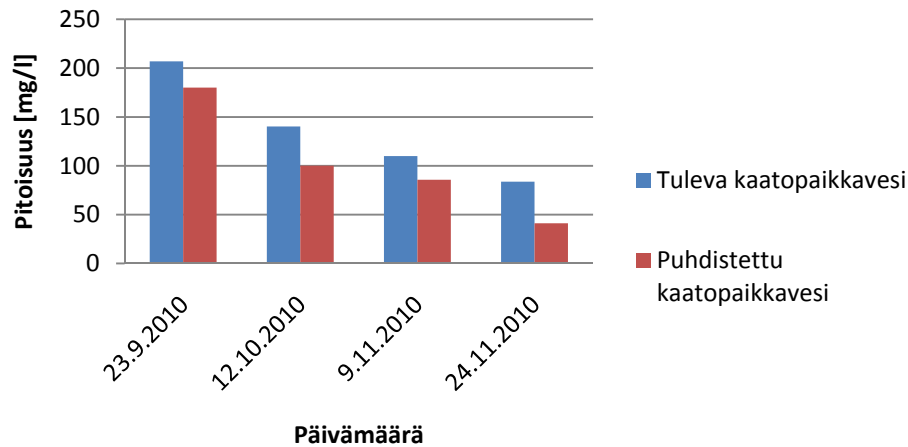
Ammoniumtypen pitoisuuksia pyrittiin myös seuraamaan aika ajoin, jotta saatiin käsitys kuinka hyvin ammoniumtyppi on muuttunut nitraatiksi. Kuvasta 5.11 huomataan, että ammoniumtypen pitoisuudet laskevat koko ajan. Voidaankin todeta, että ammoniumtyppi muuttuu nitraatiksi todella hyvin ja sen osalta päästään hyviin puhdistustuloksiin. Tähän samaan päästiin kuitenkin jo pelkillä aerobisilla reaktoreilla.



Kuva 5.11. Ammoniumtypen pitoisuudet reaktorin eri vaiheissa.

Kokonaistyyppi on reaktoreiden toimivuuden kannalta tärkeä parametri, koska juuri typen haluttiin puhdistuvan hyvin reaktoreissa. Kokonaistyyppimäärät saatiinkin koko ajan pienemmiksi, mutta lopullisessa puhdistustavoitteessa ei kuitenkaan päästy kuin 50 % reduktioon. Kuten kuvasta 5.12 huomataan, kokonaistypen pitoisuudet laskivat jatkuvasti niin tulevan kuin puhdistetun kaatopaikkaveden kohdalla. Tulevan kaatopaikkaveden osalta kokonaistyyppi ja myös ammoniumtyppi pieneni sen takia, että puhdistettua vettä kierrätettiin, jolloin tuleva kaatopaikkavesi laimeni, kun vedestä oli jo poistettu typpeä.

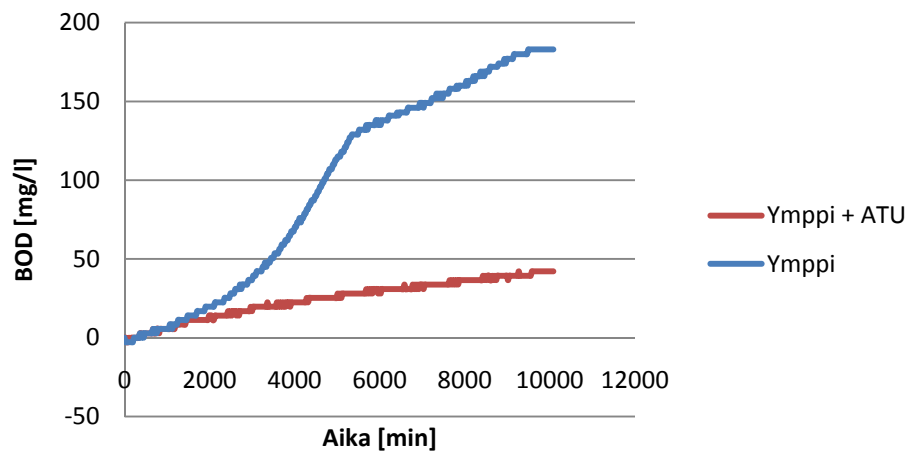
Kokonaistypen pitoisuudet



Kuva 5.12. Kokonaistypen pitoisuudet reaktorin eri vaiheissa.

Kuvat 5.13 ja 5.12 näyttävät biologisen hapenkulutuksen seitsemän päivän aikana. Molemmista tapauksista on tehty sekä pelkällä ympillä että ympillä ja ATU:n kanssa. ATU estää nitrifioivien mikrobien hapenkulutuksen, joten huomataan, että reaktorissa on paljon nitrifioivia mikrobeja.

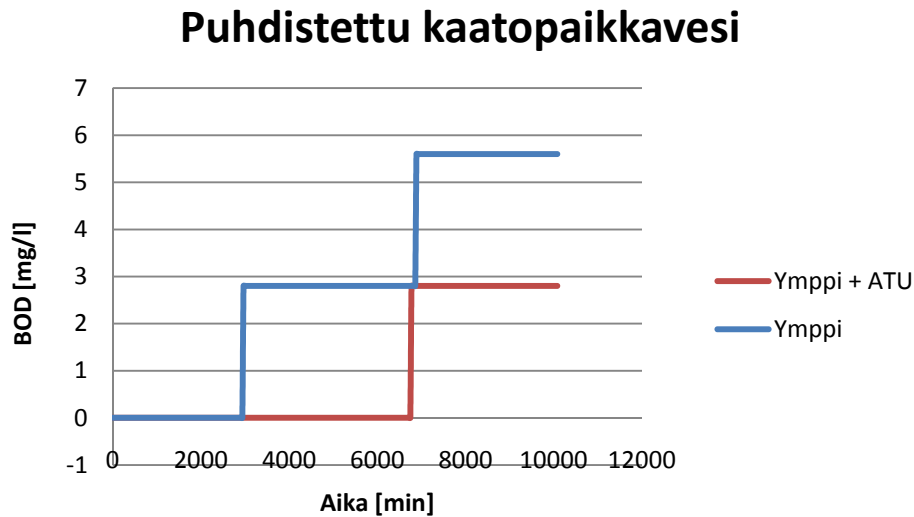
Reaktoriin tuleva kaatopaikkavesi



Kuva 5.13. Reaktoriin tulevan kaatopaikkaveden biologinen hapenkulutus.

Puhdistetun kaatopaikkaveden biologinen hapenkulutus on jo todella pieni molemmista tapauksista. Nitrifioivien mikrobien olemassa olo huomataankin paremmin reaktoriin menevässä kaatopaikkavedessä, koska tämä vesi on tehty sekoituksena alkuperäisestä kaatopaikkavedestä ja puhdistetusta vedestä. Tällöin nitrifioivat mikrobit

saavat hyvin uutta ravintoa alkuperäisen kaatopaikkaveden ammoniumista ja näin ollen nitrifioivan mikrobit kuluttavat happea. Tästä johtuu suuri ero pelkän ympin ja ympin ja ATU:n yhdistelmällä. Nitrifioivia mikrobeja esiintyy todella paljon tässä vedessä, joten niiden kasvatus on onnistunut todella hyvin.



Kuva 5.14. Reaktoreissa puhdistetun kaatopaikkaveden biologinen hapenkulutus.

Taulukosta 5.4 nähdään koko reaktorin lopulliset puhdistustulokset. Tästä voidaan päätellä, että biologisen hapenkulutuksen reduktiossa päästiin haluttuun tulokseen, mutta kaikki muut jäivät tavoitteesta. Tärkein parametri, joka haluttiin poistaa, on kokonaistyyppi. Sitä saatiin kuitenkin poistettua ainoastaan puolet. Todella huonoa oli myös liuenneen orgaanisen hiilen poistuma. Reaktorin toimintaan vaikutti kuitenkin ilmastusaukkojen tukkeutuminen, joka huomattiinkin jo puhdistustuloksissa.

Taulukko 5.4. Lopulliset reaktorin puhdistustulokset.

	DOC	BOD ₇	COD	Kok- N	NH ₄ -N	P
Tuleva	281	180	184,8	83,7	43,7	4,7
Lähtevä	245	5,6	159,6	41,2	3,2	3,5
reduktio	13 %	97 %	14 %	51 %	93 %	26 %

5.2 Lääkeaineet

5.2.1 Lääkeaineiden hajoaminen otsonoinnin avulla

Amodiaquine

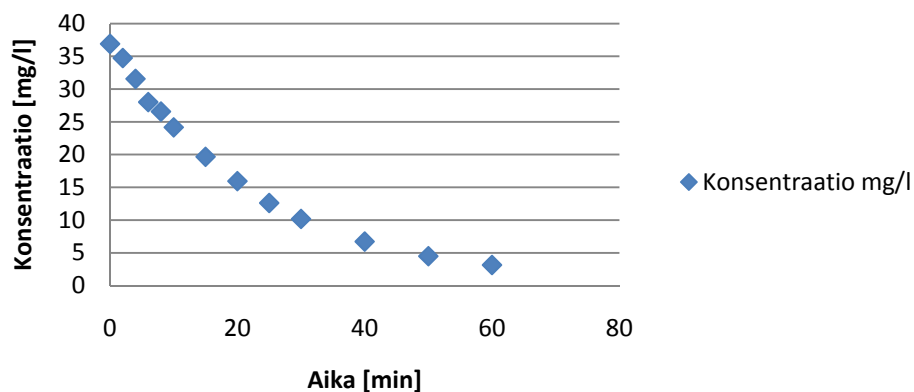
Amodiaquine hajotettiin otsonoimalla lääkeaineliuosta, joka valmistettiin suodatettuun milliQ-veteen. Koko näytteen otsonointi kesti 60 minuuttia, jonka aikana lääkeainetta hajosi 92 % alkuperäisestä määrästä. Taulukosta 5.5 nähdään amodiaquinen alku- ja loppukonsentraatiot otsonoinnissa sekä otsonointiin kulutettu otsonin määrä.

Taulukko 5.5. Amodiaquinen konsentraatio ennen ja jälkeen otsonoinnin sekä otsonin kulutus.

	mg/l
Amodiaquinen alkukonsentraatio (kohdassa 0 min)	36,9
Amodiaquinen loppukonsentraatio otsonoinnin jälkeen	3,1
Otsonointiin kuluneen otsonin (O ₃) määrä	92

Lääkeaineen hajoamista seurattiin ottamalla näytteitä aika ajoin otsonoinnin aikana. Hajomista tapahtui koko ajan, joka voidaan todeta kuvasta 5.15. Mikäli otsonointia olisi jatkettu vielä kauemman aikaa, olisi varmasti päästy tilanteeseen, jossa alkuperäistä lääkeainetta ei enää olisi ollut jäljellä.

Amodiaquine : hajoaminen otsonoinnilla



Kuva 5.15. Amodiaquinen konsentraation hajoaminen otsonoinnilla ajanfunktiona.

Amodiaquinen hajoaminen noudattaa ensimmäisen kertaluvun kemiallista reaktionopeutta, joka nähdään kuvasta 5.16. Kuvaajan avulla pystytään määrittämään konsentraation hajoamisnopeus ja puoliintumisaika. Hajoamisnopeuden määrittämisessä ei ole kuitenkaan huomioitu otsonin liukenemisnopeutta, koska käytettävissä olevilla määrittäsvälineillä tämän määrittäminen ei ole mahdollista. Amodiaquinen hajoamisnopeus halutulle konsentraatiomäärälle saadaan laskettua seuraavalla yhtälöllä 20:

$$\text{Hajoamisnopeus} = k \times [A] = 0,0419 \frac{1}{\text{min}} \times [A], \quad (20)$$

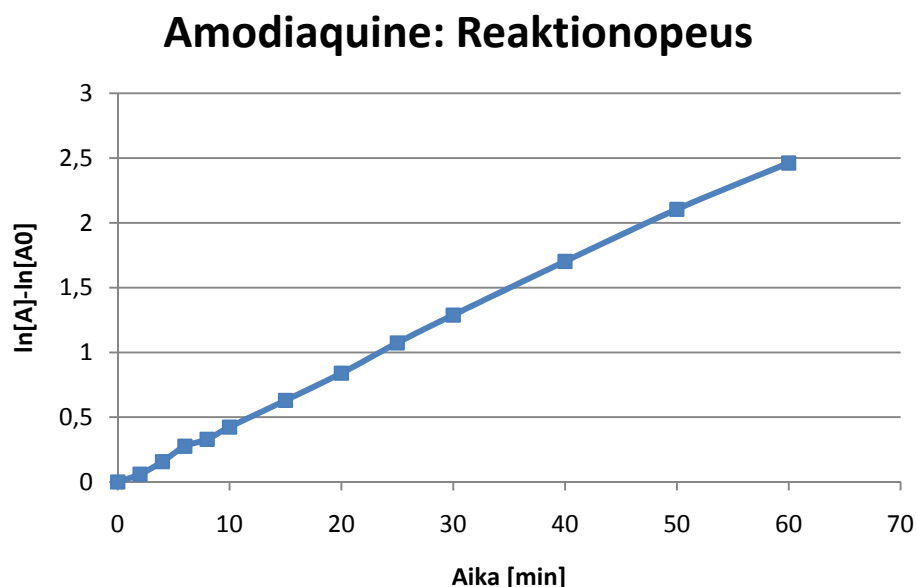
missä

k = kemiallisen reaktionopeuden suoran kulmakerroin

$[A]$ = konsentraatiomäärä mg/l

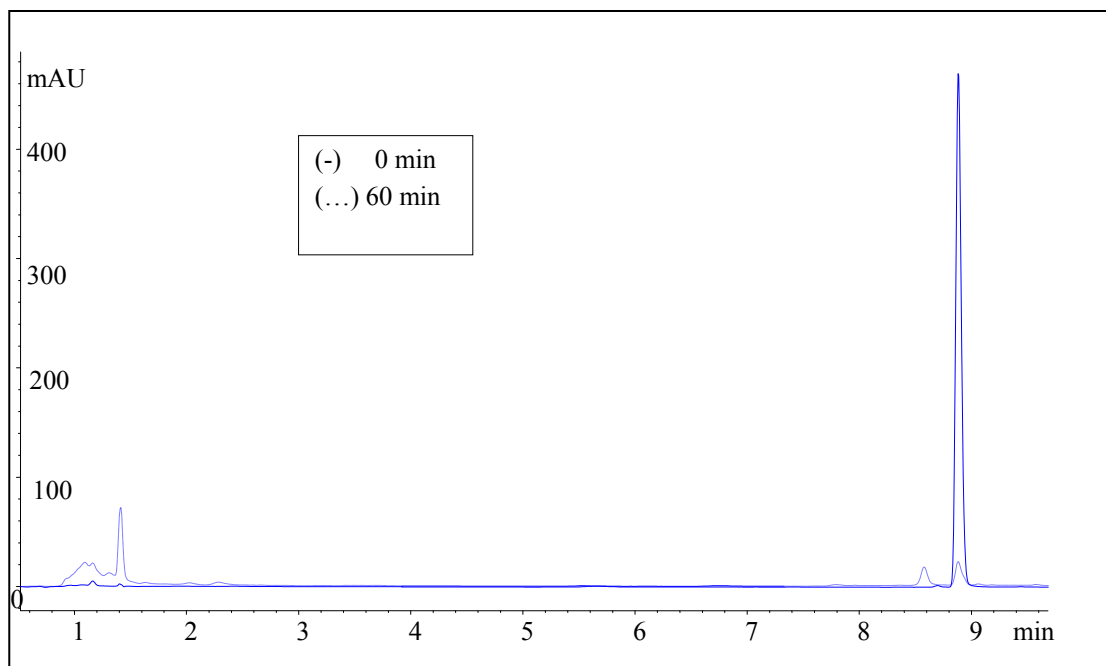
Puoliintumisaika saadaan yhtälöllä 21:

$$t_{1/2} = \frac{0,693}{k} = \frac{0,693}{0,0419} \text{ min} = 16,5 \text{ min} \quad (21)$$



Kuva 5.16. Amodiaquinen kemiallinen reaktionopeus.

Amodiaquinen hajoamista on vielä tutkittu HPLC-menetelmällä saadun kromatogrammin avulla. Kuvasta 5.17 nähdään kuinka alkuperäinen lääkeaineliuos on hajonnut erilaisiksi piikeiksi otsonoinnin jälkeen. Tästä voidaan päätellä, että otsonoinnin aikana lääkeaine on hajonnut toisiksi yhdisteiksi.



Kuva 5.17. Amodiquinen hajoamisen kromatogrammi HPLC-menetelmällä. Kromatogrammit ennen otsonointia (0 min) ja otsonoinnin jälkeen (60 min).

Isoniazide

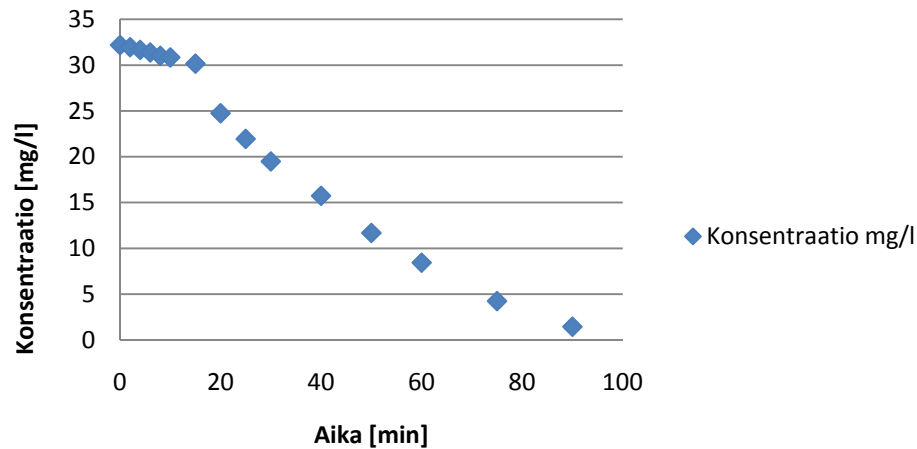
Isoniazide hajotettiin otsonoimalla lääkeaineliuosta, joka oli valmistettu suodatettuun milliQ-veteen. Koko näytteen otsonointia lisättiin yhteensä 90 minuuttiin, jonka aikana lääkeainetta hajosi 96 % alkuperäisestä määrästä. Taulukosta 5.6 nähdään isoniaziden alkua loppukonsentraatiot otsonoinnissa sekä otsonointiin kulutettu otsonin määrä.

Taulukko 5.6. Isoniaziden konsentraatio ennen ja jälkeen otsonoinnin sekä otsonin kulutus.

	mg/l
Isoniaziden alkukonsentraatio (kohdassa 0min)	32,2
Isoniaziden loppukonsentraatio otsonoinnin jälkeen	1,4
Otsonointiin kuluneen otsonin (O ₃) määrä	138,2

Isoniazide hajosi myös hyvin otsonoinnin avulla, joka voidaan nähdä kuvaajasta 5.18. Lääkeaine hajosi aluksi melko hitaasti, mutta vähitellen hajoamisnopeus alkoi nopeutua selvästi. Vielä 60 minuutin jälkeenkin näytettä hajosi melko paljon, joten oli hyvä asia pidentää otsonointiaikaa 90 minuuttiin.

Isoniazide: hajoaminen otsonoinnilla



Kuva 5.18. Isoniaziden konsentraation hajoaminen otsonoinnilla ajanfunktiona.

Isoniaziden hajoaminen noudattaa nollan kertaluvun kemiallista reaktionopeutta, joka nähdään kuvaajasta 5.19. Kuvaajan avulla voidaan määrittää hajoamisnopeus tietylle konsentraatiolle sekä puoliintumisaika. Isoniaziden nopeus saadaan suoraan kuvaajan kulmakertoimesta (k), joka tällöin on $0,3584 \text{ mg/l} \times \text{min}$. Puoliintumisaika saadaan laskettu kaavalla 22:

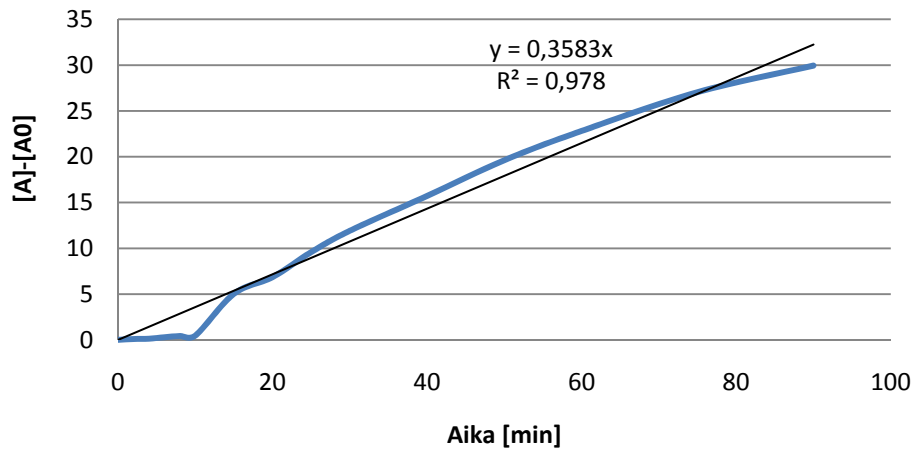
$$t_{1/2} = \frac{[A_0]}{2 \times k} \text{ min} = \frac{32,2}{2 \times 0,3584} = 44,9 \text{ min}, \quad (22)$$

missä

k = kuvaajan kulmakerroin

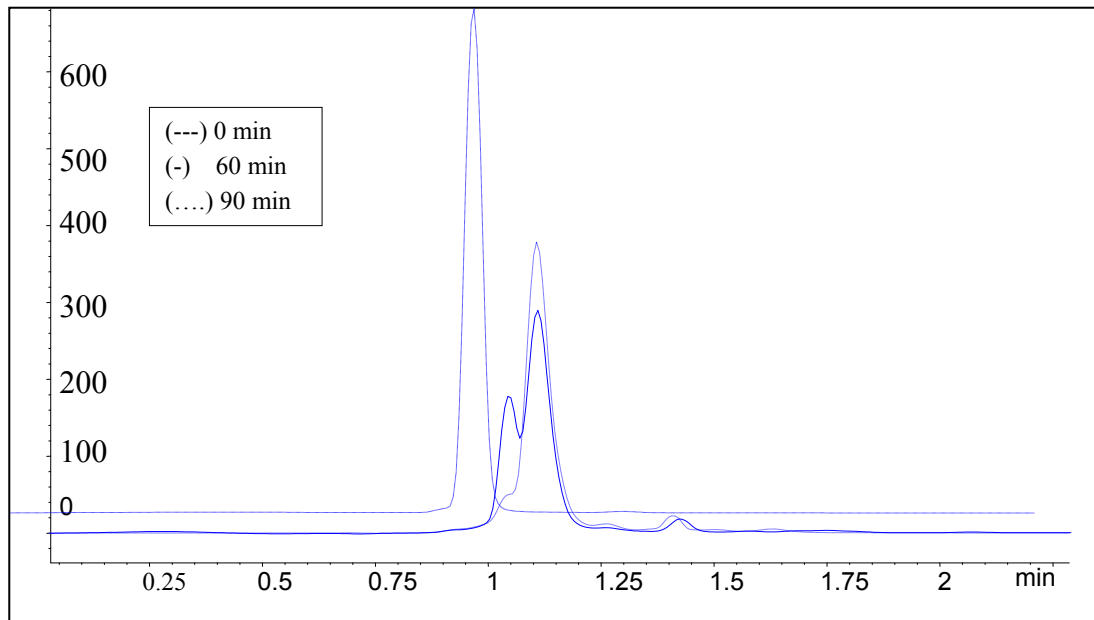
$[A_0]$ = Konsentraation määrä ennen otsonointia

Isoniazide: Reaktiionopeus



Kuva 5.19. Isoniaziden kemiallinen reaktiionopeus.

Isoniaziden hajoamista on myös tutkittu HPLC-menetelmällä saadun kromatogrammin avulla. Kuvasta 5.20 nähdään kuinka alkuperäinen lääkeaineliuos on hajonnut erilaisiksi piikeiksi otsonoinnin aikana. Isoniazide on kromatogrammin mukaan hajonnut ensimmäisen tunnin aikana kahdeksi eri yhdisteeksi. Voidaan myös olettaa, että toinen yhdiste on siirtynyt kauemmaksi eikä näy kromatogrammissa. Toinen näkyvillä oleva aine on vielä jatkanut pilkkoutumista pienemmäksi viimeisen puolen tunnin aikana.



Kuva 5.20. Isoniaziden hajoamisen kromatogrammi HPLC-menetelmällä. Kromatogrammit ennen otsonointia (0 min), otsonoinnin aikana (60 min) ja otsonoinnin lopuksi (90 min).

Lamivudine

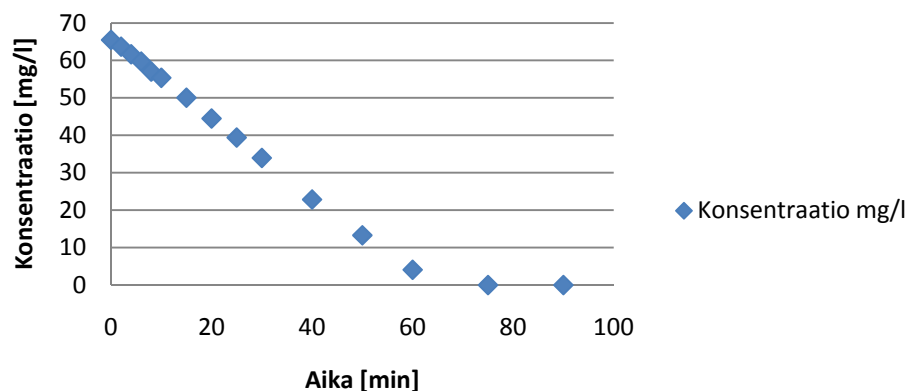
Lamivudine hajotettiin otsonoimalla lääkeaineliuosta, joka oli valmistettu suodatettuun milliQ-veteen. Koko näytettä otsonoitiin yhteensä 90 minuuttia, jonka aikana lääkeaine hajosi kokonaan. Lamivudinen konsentraatio oli ennen otsonointia muihin lääkeaineisiin verrattuna selvästi suurempi, mutta silti se hajosi kokonaan. Taulukosta 5.7 nähdään isoniaziden alku- ja loppukonsentraatiot otsonoinnissa sekä otsonointiin kulutettu otsonin määrä.

Taulukko 5.7. Amodiaquinen konsentraatio ennen ja jälkeen otsonoinnin sekä otsonin kulutus.

Lamivudinen alkukonsentraatio (kohdassa 0min)	mg/l
Lamivudinen loppukonsentraatio otsonoinnin jälkeen	65,5
Otsonointiin kuluneen otsonin (O ₃) määrä	0
	138,2

Kuvasta 5.21 nähdään kuinka lamivudine hajoaa otsonoinnin vaikutuksesta ajanfunktiona. Lamivudine hajoaa kokonaan lähes lineaarisesti. Tässä tapauksessa puolestaan hajotukseen olisi riittänyt hieman yli 60 minuutin aika, jolloin lamivudine on hajonnut lähes kokonaan.

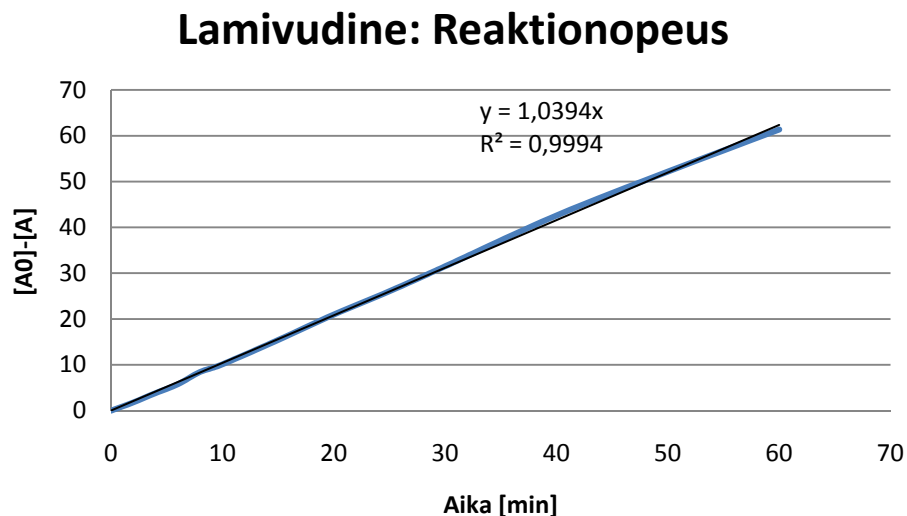
Lamivudine: hajoaminen otsonoinnilla



Kuva 5.21. Lamivudinen konsentraation hajoaminen otsonoinnilla ajanfunktiona.

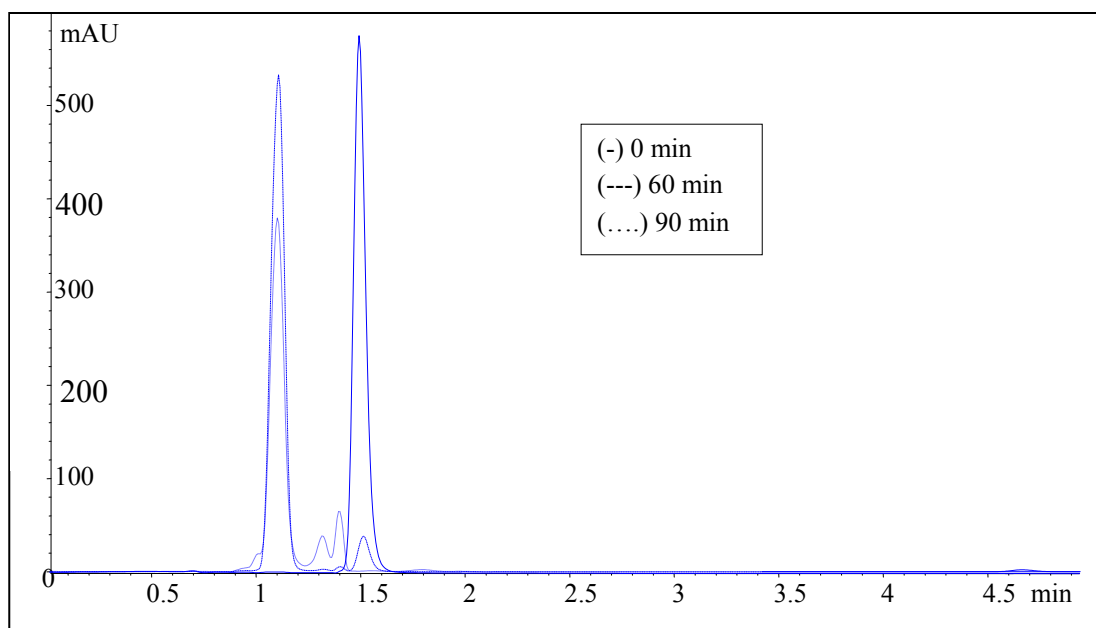
Lamivudinen hajoaminen noudattaa nollan kertaluvun kemiallista reaktionopeutta, joka nähdään kuvasta 5.22. Kuvaajan avulla voidaan määrittää hajoamisnopeus tietyllä

konsentraatiolle sekä puoliintumisaika. Lamivudinen hajoamisnopeus saadaan suoraan kuvaajan kulmakertoimesta (k), joka tällöin on $1,0394 \text{ mg/l} \times \text{min}$. Puoliintumisaika saadaan laskettu samalla tavalla kuin yhtälössä 22, jolloin puoliintumisajaksi saadaan 31,5 minuuttia.



Kuva 5.22. Lamivudinen kemiallinen reaktionopeus

Lamivudinen hajoamista on myös tutkittu HPLC-menetelmällä saadun kromatogrammin avulla. Kuvasta 5.23 nähdään kuinka alkuperäinen lääkeaineliuos on hajonnut lähes kokonaan toiseksi yhdisteeksi. Kromatogrammista huomataan myös kuinka juuri 60 minuutin kohdalla lamivudine on hajonnut toiseksi aineeksi, jolloin se oli lähes kokonaan muutenkin hajonnut. Otsonoinnin jatkuessa kuitenkin 90 minuuttiin huomataan, että tämä toinen aine on alkanutkin hajota pienemmiksi yhdisteiksi. Tällöin on ehkä ollut parempi biohajoavuuden kannalta, että lamivudine ei ole hajonnut pelkäksi yhdeksi uudeksi yhdisteeksi.



Kuva 5.23. Lamivudinen hajoamisen kromatogrammi HPLC-menetelmällä. Kromatogrammit ennen otsonointia (0 min), otsonoinnin aikana (60 min) ja otsonoinnin lopuksi (90 min).

Levamisole

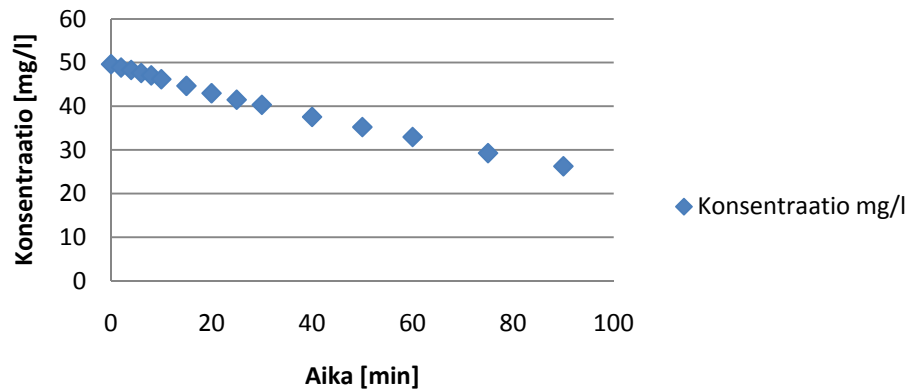
Levamisole hajotettiin otsonoimalla lääkeaineliuosta, joka oli valmistettu suodatettuun milliQ-veteen. Koko näytettä otsonoitiin yhteensä 90 minuuttia, jonka aikana lääkeaine hajosi 53 % alkuperäisestä näytteestä. Levamisolen hajominen muihin lääkeaineisiin verrattuna oli kaikista heikointa. Taulukosta 5.8 nähdään isoniaziden alku- ja loppukonsentraatiot otsonoinnissa sekä otsonointiin kulutettu otsonin määrä.

Taulukko 5.8. Amodiaquinen konsentraatio ennen ja jälkeen otsonoinnin sekä otsonin kulutus.

	mg/l
Levamisolen alkukonsentraatio (kohdassa 0min)	49,6
Levamisolen loppukonsentraatio otsonoinnin jälkeen	26,2
Otsonointiin kuluneen otsonin (O ₃) määrä	138,3

Kuvasta 5.24 nähdään, kuinka levamisole hajoaa otsonoinnilla ajanfunktiona. Hajoaminen on melko lineaarista, mutta aine hajoaa todella hitaasti.

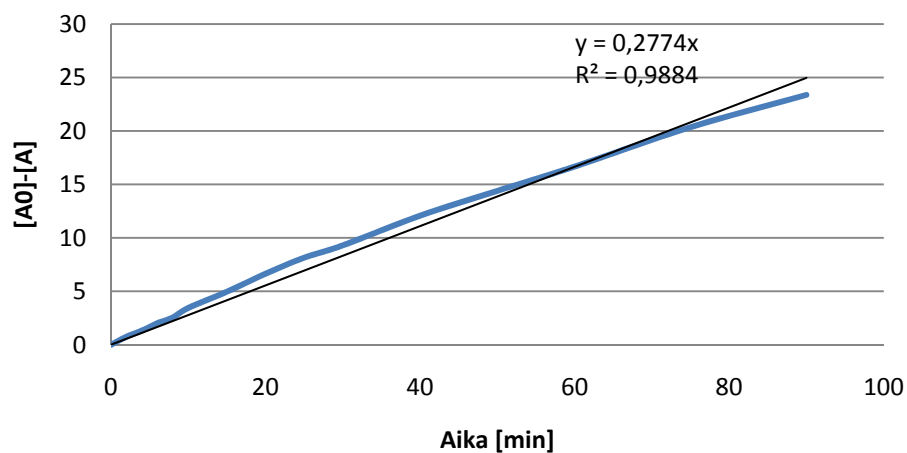
Levamisole: hajoaminen otsonoinnilla



Kuva 5.24. Levamisolen konsentraation hajoaminen otsonoinnilla ajanfunktiona.

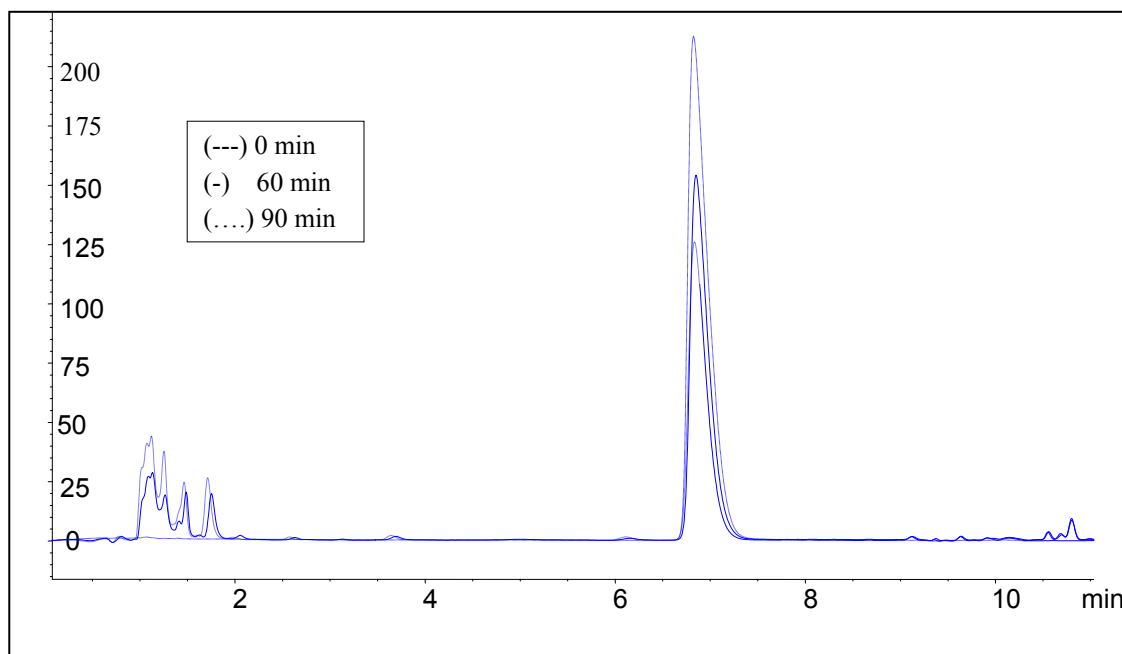
Levamisolen hajoaminen noudattaa nollan kertaluvun kemiallista reaktionopeutta, joka nähdään kuvaajasta 5.25. Kuvaajan avulla voidaan määrittää hajomisnopeus tietylle konsentraatiolle sekä puoliintumisaika. Levamisolen hajoamisnopeus saadaan suoraan kuvaajan kulmakertoimesta (k), joka tällöin on $0,2774 \text{ mg/l} \times \text{min}$. Puoliintumisaika saadaan laskettu samalla tavalla kuin yhtälössä 22, jolloin puoliintumisajaksi saadaan 89,4 minuuttia. Tästä voidaankin päätellä, että otsonointiajan olisi pitänyt olla kaksi kertaa pidempi, jotta koko lääkeainemäärä olisi kerinnyt hajoamaan.

Levamisole: Reaktionopeus



Kuva 5.25. Lamivudinen kemiallinen reaktionopeus

Kuvassa 5.26 on esitetty HPLC-analyysillä saatujen kromatogrammien kuvaajat. Tästä huomataan, että lääkeaine hajoaa muodostaen samalla pienempiä muita yhdisteitä. Muut lääkeaineet ovat hajotessaan muodostaneet jonkun muun yhdisteen, mutta levamisole hajoaa suoraan useaksi pienemmäksi yhdisteeksi, mikä on hyvä asia biohajoavuuden kannalta.



Kuva 5.26. Levamisolen hajoamisen kromatogrammi HPLC-menetelmällä. Kromatogrammit ennen otsonointia (0 min), otsonoinnin aikana (60 min) ja otsonoinnin lopuksi (90 min).

Yhteenveto lääkeaineiden hajoamisesta

Lääkeaineiden hajoamista voidaan vertailla helpommin, kun määritetään arvo, josta nähdään kuinka suuri otsonimäärä tarvitaan tietyn lääkeainemäärän hajottamiseen. Nämä arvot on määritetty taulukkoon 5.9. Lääkeaineita voidaan helposti verrata toisiinsa, koska jokaiselle lääkeaineelle on määritetty samanlainen arvo, johon ei vaikuta lääkeainemäärä. Arvoista on myös helppo laskea, jos halutaan laskea eri lääkeainemäärien hajottamiseen tarvittava otsonointimäärä.

Taulukko 5.9. Eri lääkeaineiden tarvitsema otsonointimäärä, joka tarvitaan hajottamaan tietty lääkeainemäärä.

Lääkeaine	Kulutettu otsonimäärä/hajonneen lääkeainemäärä [mgO ₃ /mgLääkeainetta]
Amodiaquine	2,72
Isoniazide	4,49
Lamivudine	1,48
Levamisole	5,90

Eri lääkeaineita vertailemalla nähdäänkin, että lamivudine tarvitsee lähes neljä kertaa pienemmän määrän otsonia hajottamaan yhtä suuren lääkeainemäärän kuin mitä levamisole tarvitsisi.

5.2.2 Lääkeaineiden biohajoavuuden määrittäminen

Lääkeaineista haluttiin selvittää lisääntyykö niiden biohajoavuus otsonoinnin vaikutuksesta. Biohajoavuus määritettiin BOD₇-määrittelyksellä, jossa määrittely tehtiin käsittelemättömälle ja otsonoidulle näytteelle. DOC-määrittelyksellä puolestaan haluttiin selvittää häviääkö liuenneen hiilen määrä otsonoinnin vaikutuksesta.

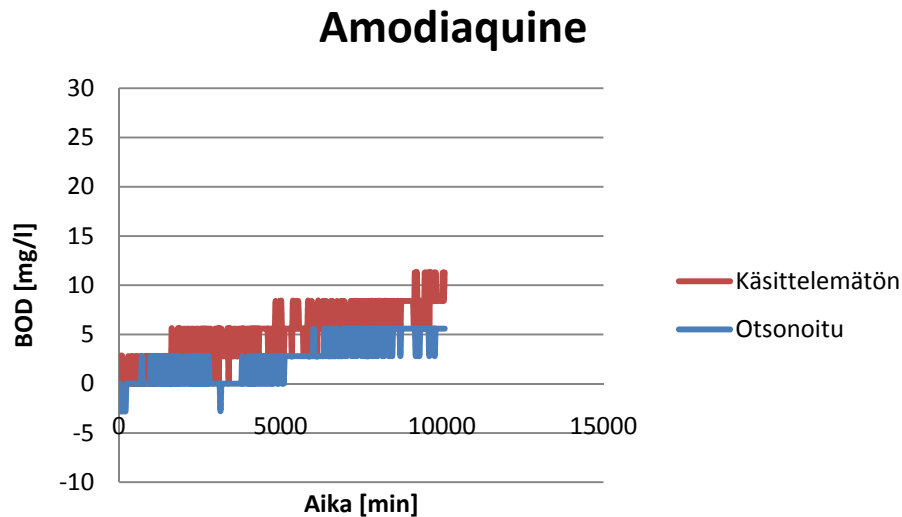
Taulukosta 5.10 nähdään eri lääkeaineiden DOC-pitoisuudet. Liuenneen orgaanisen hiilen määrä laskee vähän amodiaquinella sekä levamisolella, mutta muilla lääkeaineilla se lisääntyy jonkin verran. DOC-pitoisuuksiin otsonoinnilla on kuitenkin melko vähäinen vaikutus, koska muutokset ovat vain muutamien milligrammojen luokkaa. DOC-pitoisuuksista ei tämän vuoksi voi päätellä kovinkaan paljoa biohajoavuudesta lääkeaineiden kohdalla, mutta niiden avulla voidaan päätellä häviääkö hiilen määrä otsonoinnin vaikutuksesta.

Taulukko 5.10. DOC-tulokset eri lääkeaineilla ennen ja jälkeen otsonoinnin.

	Ennen otsonointia	Otsonoinnin jälkeen
Amodiaquine	22,5 mg/l	21,6 mg/l
Isoniazide	22,1 mg/l	28,6 mg/l
Lamivudine	21,8 mg/l	26,3 mg/l
Levamisole	32,9 mg/l	27,6 mg/l

Biohajoavuutta on tarkasteltu BOD₇-määrittelyn avulla, jolloin määrittely tehtiin ennen ja jälkeen otsonoinnin. Kuvaajasta 5.27 nähdään amodiaquinen BOD₇-tulokset. Pitoisuudet ovat melko alhaiset niin puhtaalla kuin otsonoidulla näytteellä, mutta kuitenkin huomattavaa on, että otsonoidun näytteen BOD₇-lukema on pienempi kuin otsonoiduilla.

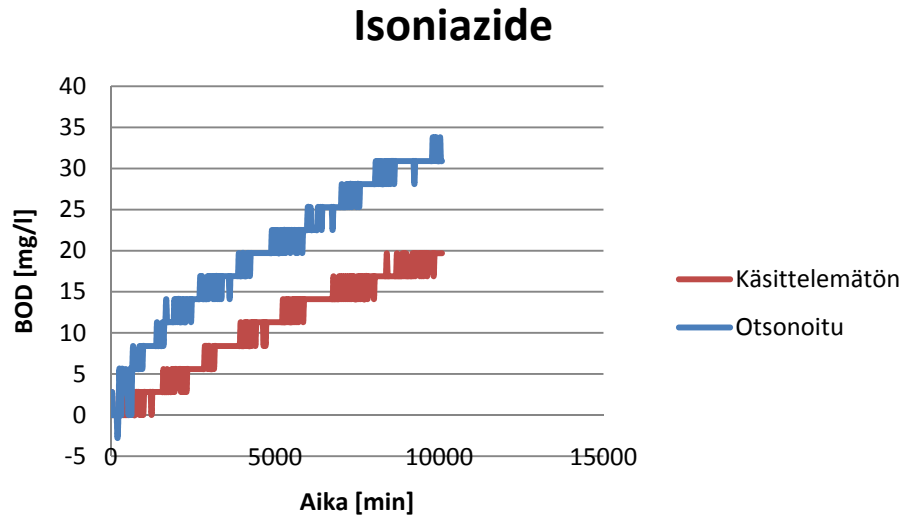
Edellä tarkasteltiin amodiaquinen hajoamista otsonoinnin avulla, jolloin HPLC-kromatogrammeista huomattiin, että piikkien pinta-alat hävisivät lähes kokonaan otsonoinnin lopuksi. Tämän olisi luullut vaikuttavan kuitenkin DOC-määrään, joka pysyi samana otsonoinnista huolimatta. Voidaan siis todeta, että amodiaquine hajoaa hyvin otsonoinnin avulla, mutta se ei tee yhdistettä biohajoavammaksi



Kuva 5.27. Amodiaquinen biologinen hapenkulutus ennen ja jälkeen otsonoinnin.

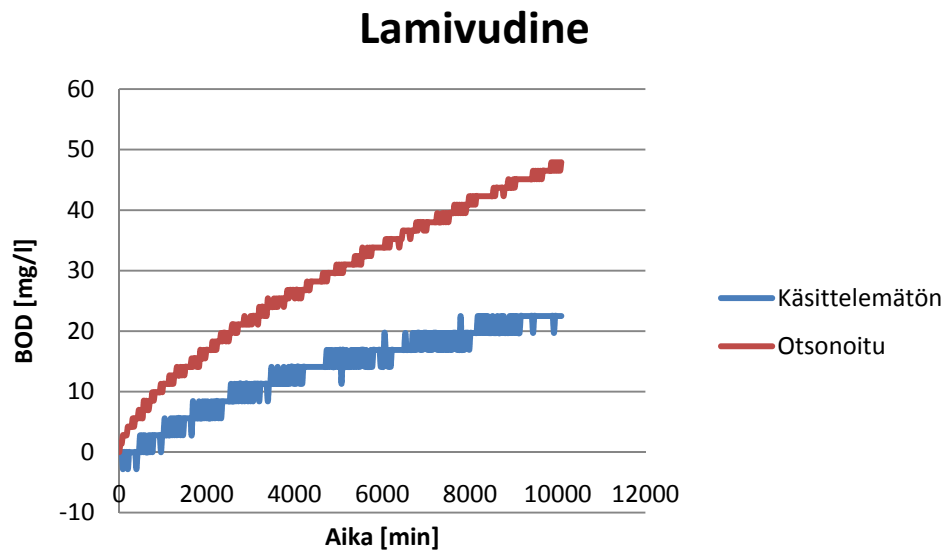
Isoniaziden BOD₇-luvut ajanfunktiona nähdään kuvasta 5.28. Pitoisuudet ovat selvästi suurempia kuin amodiaquinella. Lisäksi otsonoidun näytteen BOD₇-pitoisuudet ovat lähes kaksinkertaiset, jolloin mikrobeilla on enemmän käytössä helposti hajoavaa orgaanista ainetta. Isoniaziden kohdalla myös DOC-arvot olivat korkeammat otsonoidulla näytteellä.

Isoniaziden hajoamisessa huomattiin myös, että HPLC-kromatogrammin piikkien kokonaispinta-ala pysyi lähes samana ennen ja jälkeen otsonoinnin. Isoaniazidesta voidaan todeta, että se hajoaa hyvin otsonin avulla ja siitä tulee biohajoavampaa.



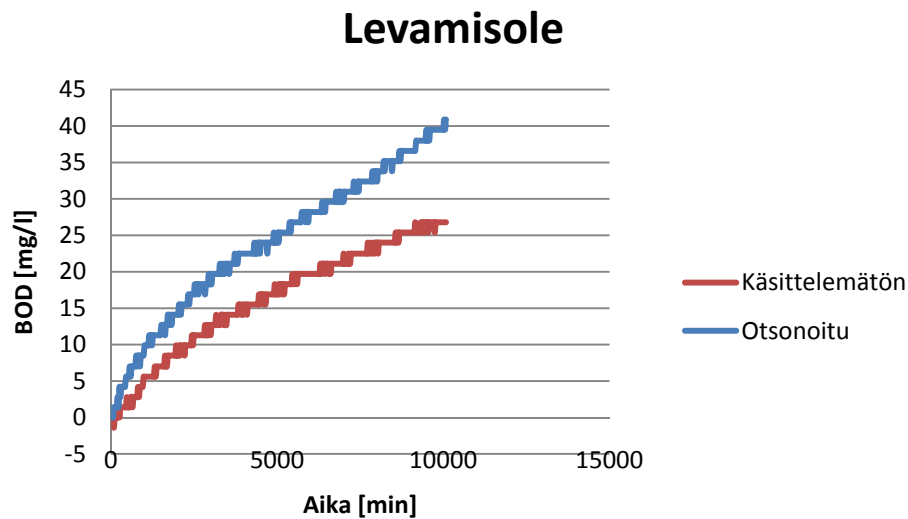
Kuva 5.28. Isoniaziden biologinen hapenkulutus ennen ja jälkeen otsonoinnin.

Lamivudinen BOD₇-arvot nousevat otsonoinnin jälkeisessä näytteessä selvästi yli kaksinkertaiseksi verrattuna ennen otsonointia otettuun näytteeseen. Tämä voidaan todeta kuvasta 5.29. Lamivudine oli lääkeaineista ainut, joka hajosi kokonaan otsonoinnin vaikutuksesta. DOC-pitoisuudet nousivat myös jonkun verran alkuperäiseen näytteeseen verrattuna. Lamivudinen voidaankin todeta hajoavan otsonoinnin avulla todella hyvin. Lisäksi sen biohajoavuuden voidaan todeta olevan todella hyvä sekä lisääntyvän huomattavasti otsonoinnin vaikutuksesta.



Kuva 5.29. Lamivudinen biologinen hapenkulutus ennen ja jälkeen otsonoinnin.

Levamisolen BOD₇-arvot nousevat myös otsonoidulla näytteellä yli 1,5-kertaiseksi, kuten kuvasta 5.30 voidaan havaita. Vastaavasti DOC-pitoisuudet otsonoidulla näytteellä oli alhaisemmat kuin alkuperäisellä näytteellä. Levamisole hajosi otsonoinnin avulla melko huonosti, koska siitä jäi lähes puolet alkuperäisestä määrästä jäljelle. Levamisole hajosi muihin lääkeaineisiin verrattuna eri tavalla, koska se muodosti hyvin pieniä ja useita muita yhdisteitä, kun muut lääkeaineet muodostivat pääosin yhden suuren muun yhdisteen. Levamisolen voidaan sanoa hajoavan melko huonosti otsonoinnin vaikutuksesta, mutta otsonointi kuitenkin lisää sen biohajovuutta selvästi.



Kuva 5.30. Levamisolen biologinen hapenkulutus ennen ja jälkeen otsonoinnin.

6 Johtopäätökset

Työn tarkoituksena oli tutkia vaikeasti biohajoavien yhdisteiden hajoamisen tehostamista esikäsittelyn avulla. Työhön valittiin biohajoamattomina yhdisteinä kaatopaikkavesi ja lääkeaineita. Esikäsittelymenetelmänä käytettiin otsonointia, joka on yleisesti käytetty hapetin.

Kaatopaikkavettä otsonoitiin, jolloin huomattiin, että vesi oli jo valmiiksi hyvin biohajoavaa eikä esikäsittelyä tarvita. Kaatopaikkavedestä oli kuitenkin mahdollista puhdistaa pääosin typpi-yhdisteitä RBBR-puhdistusreaktoreiden avulla. Typen poistossa käytetyt nitrifioivat mikrobit ovat hyvin herkkiä myrkyllisille aineille, joita vedessä saattoi esiintyä.

Kaatopaikkaveden puhdistusprosessi toteutettiin kahdessa osassa, koska ensin haluttiin saada aerobinen vaihe eli nitrifioivat mikrobit kasvamaan. Anaerobinen vaihe lisättiin, kun aerobinen vaihe saatiin toimimaan. Puhdistusprosessi toimi DN-periaatteella, jossa ensimmäisenä on denitrifioiva vaihe ja tämän jälkeen nitrifioiva vaihe. Puhdistettu vesi kierrätettiin prosessiin alkuun, jotta myös kokonaistyyppi saataisiin poistettua.

Puhdistusprosessia ei saatu toimimaan halutulla tavalla, koska tuestä ei poistunut kuin puolet kokonaismäärästä. Ammoniumtyppi saatiin kuitenkin muutettua nitrifikaatioksi lähes kokonaan. Puhdistusprosessin jatkuvaan seuraamiseen valittiin DOC-määritys, koska se oli nopea tehdä ja siitä saatiin hyvin tietoa reaktorin toiminnasta. Puhdistusprosessin toimiessa alkavat mikrobit käyttämään orgaanista ainetta, jonka johdosta myös DOC-pitoisuudet laskevat.

Suurin ongelma, joka häiritsi puhdistusprosessia, oli reaktoreiden tukkeutuminen ilmastusaukoista. Ilmastuksesta pitäisi saada jatkuvasti toimiva, koska mikrobit vaativat hyvin optimaaliset kasvuolosuhteet. Myös hieman pidempi käynnistysaika olisi voinut auttaa saamaan prosessia toimimaan halutulla tavalla. Lisäksi pidemmällä käynnistysajalla olisi voinut tehdä enemmän muutoksia viipymäaikaan prosessissa, joka olisi voinut auttaa löytämään mikrobeille optimaaliset olosuhteet. Yksi prosessia häiritsevä tekijä saattoi olla myös todella korkeat pH-arvot, joihin ei löydetty tarkkaa syytä.

Lääkeaineet hajotettiin otsonoinnin avulla, jonka jälkeen niiden biohajoavuuden muutokset käsittelemättömään näytteeseen haluttiin selvittää. Otsonoinnin aikana otettiin useita näytteitä, jotta lääkeaineen hajoamisnopeus voitiin määrittää. Hajoaminen määritettiin HPLC-menetelmällä.

Otsonoinnin avulla saatiin kaikki muut lääkeaineet paitsi levamisole hajotettua toisiksi yhdisteiksi todella hyvin. Levamisolesta saatiin hajotettua ainoastaan puolet alkuperäisestä lääkeainemäärästä. Muut lääkeaineet hajosivat lähes kokonaan ja lamivudinesta ei jäänyt jäljelle yhtään alkuperäistä lääkeainetta. Eri lääkeaineiden

hajoaminen vaatii hyvin erilaiset otsonointimäärät, jotta lääkeaine saataisiin kokonaan hajotamaan. Huonoiten hajonnut levamisole vaatiikin lähes neljä kertaa suuremman määrä otsonia hajottaakseen saman määrän lääkeainetta kuin parhaiten hajonnut lamivudine.

Lääkeaineiden hyvä hajoaminen otsonoinnilla ei kuitenkaan tarkoita hyvää biohajoavuutta. Amodiaquine hajosi otsonoinnilla lähes täysin, mutta biohajoavuudesta kertovat BOD-pitoisuudet pienenevät otsonoinnin jälkeisissä näytteissä. Isoniaziden ja lamivudinen todella hyvästä biohajoavuuden lisäyksestä kertoo lähes 1,5-kertainen biologisen hapenkulutuksen lisäys käsittelemättömään näytteeseen verrattuna. Levamisole hajosi otsonoinnilla kaikista huonoiten ja samalla myös liuenneen orgaanisen hiilen (DOC) määrä väheni käsittelemättömään näytteeseen verrattuna. Hiilen häviämisestä ja huonosta aineen hajoamisesta huolimatta näytteen biohajoavuus lisääntyi myös 1,5-kertaiseksi. Tämä johtuu ilmeisesti siitä, että hajonnut lääkeainemäärä muuttuu mikrobeille todella helposti käytettävään muotoon. Levamisolen hajottamista voisi kokeilla myös muilla menetelmillä, kuten käyttämällä apuna vetyperoksidia otsonoinnin kanssa. Myös muut menetelmät, jotka perustuvat OH-radikaalien tuotantoon ovat hyvin tehokkaita. Tällöin hapetuksesta saataisiin tehokas, joka voisi tehosta levamisolen todella pysyvään rakenteeseen.

Lääkeaineista voidaankin todeta, että amodiaquine hajoaa hyvin otsonoinnilla, jolloin myös sen orgaanisen hiilen määrä säilyy, mutta puolestaan jo valmiiksi huono biohajoavuus vaan pienenee entisestään. Levamisolen voidaan todeta olevan hyvin biohajoava, mutta hajoaa huonosti otsonoinnin avulla. Puolestaan isoniaziden ja lamivudinen voidaan todeta olevan myös hyvin biohajoavia sekä myös todella hyvin otsonoinnilla hajoavia.

Lääkeaineet tarvitsevat hajotukseen hyvin erilaisen määrän otsonia samaa lääkeainemäärää kohti. Tämän työn eri lääkeaineiden hajoamista verratessa huomataan, että lamivudine vaatii vähiten otsonia hajoituksessa. Tämän jälkeen tulee amodiaquine, joka vaatii lähes kaksi kertaa suuremman määrän otsonia. Isoniazide vaatii jo kolme kertaa ja levamisole neljä kertaa suuremman määrän otsonia kuin lamivudine. Tästä huomataan hyvin, kuinka erilailla lääkeaineet hajoavat.

LÄHTEET

Lait ja säädökset

Kaatopaikkadirektiivi (1999/31/EY)

Suomen lainsäädäntö N:o 861 liite 1. Kaatopaikalle asetettavat yleiset vaatimukset. 1999. Saatavilla <http://www.finlex.fi/pdf/sdliite/liite/1937.pdf> [2.7.2010]

Vesipuitedirektiivi 2000/60/EY

Valtioneuvoston kaatopaikkapäätös (61/1997)

Valtioneuvoston kaatopaikkapäätöksen muutos (1049/1999)

Ympäristönsuojeluasetus (196/2000)

Ympäristönsuojelulaki (86/2000)

Muu kirjallisuus

Bagchi, A. 1987. Natural attenuation mechanisms of landfill leachate and effects of various factors on the mechanisms. Waste Manage. Res. 5, 453-464.

Bila, D.M., Montalvao, F., Silva, A.C. & Dezotti, M. 2004. Ozonation of a landfill leachate: evaluation of toxicity removal and biodegradability improvement. Journal of Hazardous Materials B117 (2005) pp. 235-242.

Biower. 2010. Uudenlainen bioreaktori kuluttaa energian kulutuksen murto-osaan [WWW]. Saatavilla <http://www.biower.com/bioteknologia.shtml> [haettu 2.8.2010]

Bitton, G. 1994. Wastewater microbiology. Wiley-Liss. New York. 478 s.

Burton, S.A.Q & Watson-Craik, I.A. 1998. Ammonia and nitrogen fluxes in landfill sites: applicability to sustainable landfilling. Waste Manage.Res. 16 (1), 41-53.

Canziani, R. & Cossu, R. 1989. Landfill hydrology and leachate production In: Sanitary landfilling: process, technology and environmental impact, Christensen, T.H., Cossu, R & Stegmann, R. (ed). Academic Press Limited. London. Pp. 185-212.

Chatzitakis, A., Berberidou, C., Paspaltsis, I., Kyriakou, G., Sklaviadis, T. & Poullos, I. 2007. Photocatalytic degradation and drug activity reduction of Chloramphenicol. *Water Research* 42, pp 386-394.

Chen, S., Sun, D. & Chung, J-S. 2007. Simultaneous removal of COD and ammonium from landfill leachate using an anaerobic-aerobic moving bed biofilm reactor system. *Water Management* 28 (2008), 339-346.

Clewer. 2010. Clewer Clean Water [WWW]. Saatavilla <http://www.clewer.us/us/home.php> [haettu 10.8.2010]

EPA. 1986. Design Manual: Municipal Wastewater Disinfection. Cincinnati.

EPA. 1995. Ground-water and leachate treatment systems. EPA Manual. EPA/625/R-94/005. United States Environmental Protection Agency, USA.

Evans, L. J. 1989. Chemistry of metal retention by soils. *Environ. Sci. Technol.* 23(9), 1046-1056).

Fatta, D., Nikolau, A., Achilleos, A. & Meric, S. 2007. Analytical methods for tracing pharmaceutical residues in water and wastewater. *Analytical Chemistry* Vol. 26 (6).

Fortuny Water. 2010. What is RBBR technology? [WWW] Saatavilla http://www.fortunyagua.com/pdf/en_tecnologia_RBBR.pdf [5.8.2010]

Grunditz, C. & Dalhammar, G. 2001. Development of nitrification inhibition assays using pure cultures of nitrosomonas and nitrobacter. *Water Research* Vol 35 (2), 433-440. Great Britain.

Hirsch, R., Ternes, T., Haberer, K. and Kratz, K.-L. 1999. Occurrence of antibiotics in the aquatic environment. *The Science of the Total Environment*, Vol. 225, p. 109-118.

Huber, M.M., Canonica, S., Park, G-Y and von Gunten, U. 2003. Oxidation of pharmaceuticals during ozonation and advanced oxidation processes. *Environmental Science & Technology* 37(5), pp. 1016-1024.

Huhtamäki, M. 2006. Kantoaineet tehostavat puhdistamon toimintaa. *Tekniikka ja kunta* 7/2006. s. 32-35.

Imai, A., Onuma, K., Inamori, Y. & Sudo, R. 1998. Effects of Pre-Ozonation in Refractory Leachate Treatment by the Biological Activated Carbon Fluidized Bed Process. *Environmental Technology* 19 (1998) pp. 213-221.

Kaaro, Jani. 2009. Lääkecocktail maustaa vesistöt. *Tiede* 13/2009.

Kaartinen, T., Eskola, P., Vestola, E., Merta, E. & Mroueh, U-M. 2009. Uudet jätteenkäsittelykeskusten vesien hallintatekniikat. VTT tiedotteita 2502. Edita Prima Oy. Helsinki.

Kettunen, R., Rintala, J., Marttinen, S., Jokala, J. & Sormunen, K. 2000. Kaatopaikkavesin vaikutus yhdyskuntajätevedenpuhdistamon toimintaan ja mitoittamiseen sekä kaatopaikkavesien esikäsittelytarpeen ja menetelmien arviointi. Kaato20001-hanke. Loppuraportti.

Kim, D-J., Lee, D-I., Keller, J. 2005. Effect of temperature and free ammonia on nitrification and nitrite accumulation in landfill leachate and analysis of its nitrifying bacterial community by FISH.

Klavarioti, M., Mantzavinos, D & Kassinos, D. 2008. Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. *Environmental International* 35, pp. 402-417.

Langlais, B., Reckhow, D.A. and Brink, D. (Eds.), 1991. *Ozone in water treatment: Application and Engineering*. Lewis Publishers, Chelsea, 569 p.

Laukkanen, T. 2007. Ohjeita BHK-mittauslaitteiston käyttösovellutuksista jätevedenpuhdistamolla. Teknillinen korkeakoulu. Helsinki.

Loukidou, M.X & Zouboulis, A.I. 2000. Comparison of two biological treatment process using attached-growth biomass for sanitary landfill leachate treatment. *Environmental Pollution* 111 (2001), 273-281.

Marttinen, S., Jokela, J., Rintala, J & Kettunen, R. 2000. Jätteiden hajoaminen kaatopaikalla sekä kaatopaikkavesien muodostuminen, ominaisuudet ja käsittely. KAATO 2001-hanke. Jyväskylä.

Metcalf&Eddy, Inc. 1991. *Wastewater engineering: treatment, disposal and reuse*. McGraw-Hill. 1334 s.

Ødegaard, H., Rusten, B. & Westrum, T. 1994. A new moving bed biofilm reactor – Applications and results. *Water Science & Technology*. Vol 29 (10-11) pp. 157-165. Great Britain.

Ødegaard, H. 2005. Innovations in wastewater treatments – The moving bed biofilm process [WWW]. Presentation. Norway. Saatavilla <http://www.xauat.edu.cn/FUWWS-XIAN2005/keynote-pdf/Hallvard.pdf> [haettu 17.8.2010]

Ødegaard, H. 2006. Innovations in wastewater treatments : The moving bed biofilm process. *Water Science & Technology* Vol 53 (6) pp.17-33.

Pastorelli, G., Andreottola, G., Canziani, R., Darriulat, C., de Fraja Frangipane, E. & Rozzi, A. 1997. Organic carbon and nitrogen removal in moving-bed biofilm reactors. *Water Science & Technology* Vol. 35 (6) pp. 91-99. Great Britain.

Pelkonen, M. 2006. Kaatopaikkavesien käsittely ja tekniikan kehittämisen tarpeet. *Vesitalous* 6/2006

Pontius, F.W. 1990. *Water Quality and Treatment*, 4th ed. American Water Works Association. McGraw-Hill. New York.

Päijät-Hämeen jätehuolto Oy. 2010. Hollolan pienjäteaseman maankaatopaikan ja suljetun kaatopaikan vuosiraportti 2009 [WWW]. Lahti. Saatavilla http://www.phj.fi/downloadable_material/Hollolan_ymparistoraportti_2009.pdf [12.8.2010]

Renou, S., Givaudan, J.G., Poulain, S., Dirassouyan, F & Moulin, P. 2007. Landfill leachate treatment: Review and opportunity. *Journal of Hazardous Materials* 150 (2008) 468-493.

Rittman, B.E. & McCarty, P.L. 2001. *Environmental Biotechnology: Principles and Applications*. McGraw Hill.

Sarivaara, J. 2002. Kaatopaikkavesien biologinen käsittely Clewer biofilmillä, Pilotkoe:Nitrifikaatio matalassa lämpötilassa. Clewer Clean water. Rovaniemi.

Shin, W.-T., Mirmiran, A., Yiacoumi, S. and Tsouris, C. 1999. Ozonation using microbubbles formed by electric fields. *Separation and Purification Technology*, Vol. 5, p. 271-282.

Suomen Ympäristökeskus. 2002. Kaatopaikan tiivistysrakenteet. Saatavissa <http://www.ymparistokeskus.fi/download.asp?contentid=12513&lan=fi> [1.7.2010]

Suomen Ympäristökeskus. 2010. Typenpoistomenetelmät. Saatavilla <http://www.ymparisto.fi/default.asp?node=6571&lan=fi> [haettu 2.8.2010]

Sweetman, S.C. 2007. Martindale: The Complete Drug Reference. 35th. ed. Pharmaceutical Press. London, UK.

Tchobanoglous, G., Theisen, H. & Vigil, S.A. 1993. Integrated solid waste management: Engineering Principles and Management Issues. McGraw-Hill.

Ternes, T.A., Meisenheimer, M., McDowell, D., Sacher, F., Brauch, H.-J., Haist-Gulde, B., Preuss, G., Wilme, U. and Zulei-Seibert, N. 2002. Removal of Pharmaceuticals during Drinking Water Treatment. *Environmental Science & Technology*, Vol. 36, p. 3855-3863.

Ternes, T.A. 1998. Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. *Water Research*, Vol. 32, no. 11, p. 3245-3260.

Ternes, T.A., Stüber, J., Herrmann, N., McDowell, D., Ried, A., Kampmann, M., teiser, B. 2003. Ozonation: a tool for removal of pharmaceuticals, contrast media and musk fragrances from wastewater. *Water Research*, *in press*.

Vieno, Niina. 2007. Occurrence of Pharmaceuticals in Finnish Sewage Treatment Plants, Surface Waters, and Their Elimination in Drinking Water Treatment Process. Tampereen teknillinen yliopisto. Julkaisu 666. Tampere 2007.

Walström, E. 1990 Ympäristökäsikirja yYmpäristömmen mitat ja arvot. 221 s. Hakapaino Oy. Helsinki.

Weiss, J. S., Alvarez, M., Tang, C-C., Horvarth, R.W. & Stahl, J.F. 2005. Evaluation of moving bed biofilm reactor technology for enhancing nitrogen removal in a stabilization pond treatment plant. *Water Environment Federation*.

Welander, U., Henrysson, T & Welander, T. 1997. Nitrification of landfill leachate using suspended-carrier biofilm technology. *Wat. Res.* Vol 31 (9), 2351-2355.

Welander, U., Henrysson, T & Welander, T. 1998. Biological nitrogen removal from municipal landfill leachate in a pilot scale suspended carrier biofilm process. Wat. Res. Vol 32 (5), 1564-1570.

Ympäristölupapäätös UUS-2004-Y-823-111 No YS 998/ 17.8.2007 [WWW]. Uudenmaan Ympäristökeskus. Saatavilla
<http://www.ymparisto.fi/download.asp?contentid=72575&lan=fi> [haettu 12.8.2010]

Ympäristölupapäätös Dnro PSA-2004-Y-253-111/ 16.11.2005 [WWW]. Pohjois-Savon ympäristökeskus. Saatavilla
<http://www.ymparisto.fi/download.asp?contentid=43384&lan=FI> [haettu 12.8.2010]